Совет молодых ученых российской академии наук

Координационный совет по делам молодежи в научной и образовательной сферах

при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию

ШЕСТОЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ" СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ ТОМ I

Секция 1 «Конструкционные материалы» Секция 2 «Биоматериалы и технологии» Секция 3 «Наноматериалы и нанотехнологии» Секция 4 «Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций»

> Москва 23-27 ноября 2020 г.

УДК 669.01.

ББК 34.24

H 76

Н76 ШЕСТОЙ МЕЖДИСЦИПЛИНАРНЫЙ НАУЧНЫЙ ФОРУМ С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ "НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ". Москва. 23-27 ноября 2020 Г./ Сборник материалов. ТОМ I — М: ЦЕНТР НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ (АНО ЦНТР), 2020 г., 1034 с. ISBN 978-5-6044699-2-7



© Коллектив авторов

ОРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА

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

СООРГАНИЗАТОРЫ ФОРУМА

Российская академия наук

Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева

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

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии

Московский областной научно-исследовательский клинический институт им. М.Ф. Владимирского

Национальный научно-исследовательский институт общественного здоровья имени Н.А. Семашко

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Московский государственный областной университет

Россотрудничество

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ПАРТНЁРЫ

Российский научный фонд

АНО «Центр научно-технических решений»

Журнал неорганической химии (ООО «ИКЦ «Академкнига»)

Журнал «Нефтегазохимия» (ООО "ОБРАКАДЕМНАУКА")

Журнал «Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеродного сырья»

(ООО "ОБРАКАДЕМНАУКА")

Журнал «Промышленное производство и использование эластомеров»

(ООО "ОБРАКАДЕМНАУКА")

Журнал «История и педагогика естествознания» (ООО "ОБРАКАДЕМНАУКА")

Журнал «Цветы» (ООО "Издательство Фантазия")

Журнал «Энергия» (Издательство «Наука»)

Журнал «Природа» (Издательство «Наука»)

Журнал «Земля и вселенная» (Издательство «Наука») Журнал «Московский журнал. История государства Российского.» (Акционерное общество "Редакция газеты "Вечерняя Москва") Журнал «Вокруг Света» (ООО «Издательство «ВОКРУГ СВЕТА») Федеральное интернет-издание «Капитал страны» Журнал «Дилетант» (ООО "Образование - 21 век") Журнал «Питомник и частный сад» (ООО "Научно-исследовательский институт селекции овощных культур") Журнал «Макет Москвы» (Журнал «Макет Москвы») Журнал "АПК Эксперт" (ООО «СД Групп») Журнал "АПК Эксперт. Растениеводство" (ООО «СД Групп») Журнал "АПК Эксперт: Животноводство. Птицеводство" (ООО «СД Групп») Журнал "ПищеПромЭксперт" (ООО «СД Групп») Журнал «Газовая промышленность» (ООО «Камелот Паблишинг») Журнал «Территория НЕФТЕГАЗ» (ООО «Камелот Паблишинг») Журнал «Коррозия Территории НЕФТЕГАЗ» (ООО «Камелот Паблишинг») Журнал «Аграрная наука» (ООО «ВИК — здоровье животных») Журнал «Контроль. Диагностика» (Издательский дом «Спектр») Журнал «Справочник. Инженерный журнал» (Издательский дом «Спектр») Журнал «Территория NDT» (Издательский дом «Спектр») Журнал «Вестник компьютерных и информационных технологий» (Издательский дом «Спектр») Журнал «В мире науки» (Некоммерческое Партнерство "Международное партнерство распространения научных знаний") Интернет портал «Научная Россия» Журнал «Стандарты и качество» (РИА «Стандарты и качество») Журнал «Методы менеджмента качества» (РИА «Стандарты и качество») Журнал «Контроль качества продукции» (РИА «Стандарты и качество») Журнал «Мир измерений» (РИА «Стандарты и качество») Журнал «Менеджмент качества в медицине» (РИА «Стандарты и качество») Журнал «Картофельная система» (ООО Компания "Агротрейд")

Музей «Истории огранки алмазов» (Государственное автономное профессиональное образовательное учреждение города Москвы "Колледж предпринимательства № 11") Журнал «Знание-сила» (АНО «Редакция журнала «Знание — сила») Журнал «Наука и жизнь» (АНО Редакция журнала «Наука и жизнь») Журнал «Фотоника» (РИЦ «Техносфера») Журнал «Станкоинструмент» (РИЦ «Техносфера») Журнал «Первая миля» (РИЦ «Техносфера») Журнал «Наноиндустрия» (РИЦ «Техносфера») Журнал «Аналитика» (РИЦ «Техносфера»)

ПОПЕЧИТЕЛЬСКИЙ СОВЕТ

Академик РАН Егоров Михаил Петрович

Академик-секретарь Отделения химии и наук о материалах РАН; Директор Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Хлунов Александр Витальевич

Генеральный директор Российского научного фонда

Академик РАН Хохлов Алексей Ремович

Вице-президент РАН

Академик РАН Цивадзе Аслан Юсупович

Научный руководитель Института физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина РАН; Президент Российского химического общества им. Д.И. Менделеева

ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ СОПРЕДСЕДАТЕЛИ:

академик РАН Егоров Михаил Петрович академик РАН Солнцев Константин Александрович академик РАН Хохлов Алексей Ремович академик РАН Цивадзе Аслан Юсупович ЧЛЕНЫ ПРОГРАММНОГО КОМИТЕТА: академик РАН Абакумов Глеб Арсентьевич академик РАН Алфимов Михаил Владимирович академик РАН Берлин Александр Александрович академик РАН Иевлев Валентин Михайлович академик РАН Леонтьев Леопольд Игоревич академик РАН Музафаров Азиз Мансурович академик РАН Синяшин Олег Герольдович академик РАН Чурбанов Михаил Федорович член-корреспондент РАН Алымов Михаил Иванович член-корреспондент РАН Бачурин Сергей Олегович член-корреспондент РАН Варфоломеев Сергей Дмитриевич член-корреспондент РАН Глинушкин Алексей Павлович член-корреспондент РАН Громов Сергей Пантелеймонович член-корреспондент РАН Джемилев Усеин Меметович член-корреспондент РАН Иванов Владимир Константинович член-корреспондент РАН Колмаков Алексей Георгиевич член-корреспондент РАН Комлев Владимир Сергеевич член-корреспондент РАН Лукашин Алексей Викторович член-корреспондент РАН Люлин Сергей Владимирович член-корреспондент РАН Максимов Антон Львович член-корреспондент РАН Панарин Евгений Федорович член-корреспондент РАН Пономаренко Сергей Анатольевич член-корреспондент РАН Озерин Александр Никифорович

член-корреспондент РАН Федюшкин Игорь Леонидович член-корреспондент РАН Юртов Евгений Васильевич д.м.н. Александрова Оксана Юрьевна д.х.н. Буланов Андрей Дмитриевич д.х.н. Карасик Андрей Анатольевич д.х.н. Каргин Юрий Федорович д.х.н. Киселев Михаил Григорьевич д.б.н. Козырев Сослан Германович д.х.н. Курочкин Илья Николаевич д.х.н. Сафиуллин Рустам Лутфуллович д.х.н. Щербина Анна Анатольевна к.ф-м.н. Иванов Дмитрий Анатольевич

ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

Сопредседатели: Севостьянов М.А. — к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, зам. председателя СМУ РАН Демин Д.В. — к.б.н., Институт фундаментальных проблем биологии РАН, зам. председателя СМУ РАН Кирсанкин А. А. — к.ф.-м.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Лысенков А.С. — к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Заместитель председателя: Степанова Е.В. — к.ф.-м.н., Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, уч. секретарь СМУ РАН Учёный секретарь: Мельникова И.С.

ЧЛЕНЫ ОРГАНИЗАЦИОННОГО КОМИТЕТА:

Анисонян К.Г. — к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Бажин П.М. – д.т.н., Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН Баикин А.С. — к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Бойцова О.В. — к.х.н., Институт общей и неорганической химии имени Н.С. Курнакова РАН Васильева Т.Н. — д.м.н., главный научный сотрудник ФГБНУ Национальный научноисследовательский институт общественного здоровья имени Н.А.Семашко, Вомпе Т.А. – к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Геров М.В. – к.т.н., АО «Корпорация «МИТ» Гируц М.В. — д.х.н., Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина Зиновеев Д.В. — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Каплан М.А. — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Конушкин С.В. — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Сударчикова М.А. — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Куликов Д.А. — к.м.н., Московский государственный областной университет Курьяков В.Н. — к.ф.-м.н., Институт проблем нефти и газа РАН Лемешев Д.О. – к.т.н., Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева **Масленникова Т.П.** — к.х.н., Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН Насакина Е.О. — к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Прожега М.В. — к.т.н., Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН Просвирнин Д.В. — к.т.н., Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Сергиенко К.В. — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Татусь Н.А. — к.т.н., Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН Тюрнина Н.Г. — к.х.н., Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН Тюрнина З.Г. — к.х.н., Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН Хватов А.В. — к.х.н., Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН Ярёменко И.А. — к.х.н., Института органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН Морозова Я.А. — Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН Мельников М.Д. — Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева

ОГЛАВЛЕНИЕ:

СЕКЦИЯ І: КОНСТРУКЦИННЫЕ МАТЕРИАЛЫ
ГАЗОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-MG, УПРОЧНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ
Аборкин А.В., Бабин Д.М., Бокарёв Д.В., Бербенцев В.Д
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЫ
Абрамов К.А., Шолом В.Ю
СТАДИЙНОСТЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСПАДА МАРТЕНСИТА СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ
Алексеев А.А
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КОНСТРУКЦИЯХ НА ОСНОВЕ ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
Арсентьев М.Ю., Балабанов С.В., Сычев М.М
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ОПЫТАХ IN VIVO ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TI-29NB-13TA-4.6ZR
Баикин А.С., Севостьянова Т.М., Морозова Я.А., Березина Н.В., Сергиенко К.В., Конушкин С.В., Колмаков А.Г
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ СПЛАВА ВТ25У ПОСЛЕ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ И ОТЖИГА
Блохина А.В., Якушева Т.В
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВАРКИ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИНЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА ВКНА-25 МОНО С СУПЕРСПЛАВОМ ЭП975.
Булахтина М.А., Галиева Э.В., Поварова К.Б., Дроздов А.А., Валитов В.А
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЗОЛОЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ
Валеева А.Р., Готлиб Е.М., Нцуму Р.Ш., Гимранова А.Р., Галимов Э.Р
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА АМГ5, УПРОЧНЁННОГО ЧАСТИЦАМИ ДИБОРИДОМ ТИТАНА
Валихов В.Д., Платов В.В., Жуков И.А., Ворожцов А.Б
ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ УПРУГИХ СВОЙСТВ И ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ ФАЗЫ ЛАВЕСА FE₂MO
Васильев Д.А71
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ С ДОБАВКАМИ ЦЕРИЯ
Васина М.А., Наумова Е.А
ОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ
Войтик А.Е., Малков Г.В., Капашаров А.Т., Костин А.Ю76
ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА С ДОБАВЛЕНИЕМ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ
Высотин А.Б., Перевислов С.Н
ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКИ КАК СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ «ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ» ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУР В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ6
Гвоздева О.Н., Скворцова С.В., Шалин А.В., Степушин А.С., Сарычев С.М
ДЕСИЛИЦИРОВАНИЕ МАХ ФАЗЫ TI₃SIC₂ В ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ СО
Грасс В.Э., Истомин П.В., Истомина Е.И., Надуткин А.В

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА AL2O3-MGO-Y2O3
Гуменникова Е.А., Титов Д.Д., Похоренко А.С., Щербакова Г.И., Сенина М.О., Лысенков А.С
ИССЛЕДОВАНИЕ СФС ПАЯНОГО СОЕДИНЕНИЯ СТАЛИ С ВОЛЬФРАМОМ ЧЕРЕЗ ТА И ЛЕНТОЧНЫЙ ПРИПОЙ TI-ZR-4BE
Гурова Ю.А., Сучков А.Н., Бачурина Д.М., Севрюков О.Н
АРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА (MO₀₅NB₀₅)SI₂ ДОБАВКОЙ SI₃N₄
Данилин К.Д., Титов Д.Д., Милосердов П.А., Лемешев Д.О., Лысенков А.С
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОТРОПНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ
Дебердеев Т.Р, Каримова Л.К., Ахметшина А.И., Гришин С.В., Кочемасова Д.В
ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА, УПРОЧНЁННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ ФАЗАМИ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ И ТИТАНА
Евдокимов В.Ю., Тютькова Ю.Б., Егоров А.А., Пруцков М.Е., Овсянников Н.А., Аладьев Н.А., Лысенков А.С.,
Смирнов В.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Чхетиани П.Д
ТВЕРДОФАЗНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОЙ ЛЕНТЫ ИЗ СПЛАВА NB—50%TI ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ МАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ МЕДИЦИНСКИХ MR-ТОМОГРАФОВ
Желтякова И.С., Коржов В.П
СИЛИЦИРОВАНИЕ УГЛЕВОЛОКОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ГАЗОМ SIO В КВАЗИЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ
Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э., Лысенков А.С., Фролова М. Г
УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ SIC-ALN, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ (SPS).
Кардашова Г.Д., Пашук Е.Г., Халилов Ш.А
ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА
Карпова Ж.А
СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ С ВОЛОКНАМИ САПФИРА И МАТРИЦАМИ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, НИОБИЯ И МОЛИБДЕНА
Кийко В.М., Коржов В.П., Курлов В.Н
ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ МНО-ТІО2.
Ким К.А., Лысенков А.С., Титов Д.Д., Ивичева С.Н., Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф120
ФОРМИРОВАНИЕ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРИ ВСЕСТОРОННЕЙ КОВКЕ
Кищик А.А., Кищик М.С., Михайловская А.В
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИОННОГО ОТЖИГА НА ФОРМУ, РАЗМЕР И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ БЕТТА-ФАЗЫ СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-MG
Кищик М.С., Котов А.Д., Кищик А.А., Михайловская А.В
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ ДИСПЕРСНОГО АРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА
Клименко Н.Н., Нистратов А.В., Панина А.А., Делицын Л.М132
СИНТЕЗ MAX-ФАЗ COCTABA TI ₃ SIC ₂ И TI ₃ ALC ₂
Кобзарь В.С., Перевислов С.Н., Лысенков А.С

ЭФФЕКТЫ УПРОЧНЕНИЯ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ, НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА

Корнев Ю. В., Семенов Н.А., Валиев Х.Х	
ММА СВАРКА АУСТЕНИТНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ ТОЛЩИНОЙ 10 И 45 ММ	
Костина В.С., Костина М.В., Мурадян С.О., Кудряшов А.Э	144
МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ДИАГНОСТИКЕ ПРИЧИН КОРРОЗИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ АУСТЕН ТИПА 18CR-10NI	ИТНОЙ СТАЛИ
Кудряшов А.Э., Костина М.В., Костина В.С., Мурадян С.О	147
ВОЗДЕЙСТВИЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА НАПРЯЖЁННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ КРУГОВОЙ ОБОЛОЧКИ И СПЛАВА	13 ТИТАНОВОГО
Кузнецова В.О	
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗНАШ НАГРУЗКИ	ШИВАНИЯ ОТ
Кулешова Е.М., Поляков С.А., Куксенова Л.И	
ДФТ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ, СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ АТОМОВ ПО ПОДРЕШЕТКАМ SIGMA-ФАЗЫ СИСТЕМЫ FE-V ДЛЯ ОСНОВН	И ЮГО СОСТОЯНИЯ
Купавцев М.В., Удовский А.Л	
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ НА УСТАЛОСТНУЮ ПРОЧНОСТЬ СТАЛЕЙ С TRIP/TWIP ЭФФЕКТОМ	
Ларионов М.Д., Просвирнин Д.В., Колмаков А.Г	
ПОЛУЧЕНИЕ Г -АL₂O₃ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ	
Леонова Ю.О	
СВОЙСТВА ПРОКАТАННЫХ МИКРОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТІ-АL ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ	
Луговской Ю.Ф., Назаренко В.А., Минаков Н.В., Спиридонов С.А., Нищенец В.Н	
ВЛИЯНИЕ SM2O3 НА СВОЙСТВА 21R-СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ	
Лысенков А.С., Каргин Ю.Ф., Титов Д.Д., Фролова М.Г., Ким К.А., Плохих А.И., Столбова М.О. <u>,</u> Гридин Д.Д., Ивичева С.Н	
ПРЕДЕЛЬНАЯ НАГРУЗКА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СВАРНЫХ ОБРАЗЦОВ С НАКЛОННЫХ СВАРНЫМ ШВОМ, СОДЕРЖАЩЕМ	ТРЕЩИНУ
Лямина Е.А.	
РАЗРАБОТКА СЛОИСТОГО КОМПОЗИТА С ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ СЛОЕМ ИЗ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ	
Малахов А.Ю., Сайков И.В., Серопян С.А., Семенчук И.Е	
АКТУАЛЬНОСТЬ ВВЕДЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩЕГО ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ СВОЙСТВА АВИАЦИОННЫХ К РОССИЙСКИЙ СТАНДАРТ	(ЕРОСИНОВ, В
Мельникова И. С., Грядунов К. И., Тимошенко А. Н., Ермолаева У. В	
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ОБРАТНЫМИ ЭМУЛЬСИЯМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ	
Морозова Я.А., Сергиенко К.В.	
ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСОИДОВ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ AL-MG-MN	
Мочуговский А.Г., Михайловская А.В.	

ВЛИЯНИЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ FECO-V
Мурадимова Л.Ф., Глезер А.М., Ширшиков С.О., Томчук А.А., Борисова П.А., Щетинин И.В., Дьяконов Д.Л
ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦЫ СОЕДИНЕНИЯ «МЕДЬ + АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫЙ СПЛАВ АМГ6» ПОСЛЕ СВАРКИ ВЗРЫВОМ
Ниёзбеков Н.Н., Сайков И. В., Малахов А.Ю., Денисов И.В
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРОШКА AL _X MG _Y В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНОГО ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ALMGB14
Никитин П.Ю., Жуков И.А
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА SI—B4C—ZRB2 ВКЛЮЧАЮЩИХ ВОЛОКНА ZRO2 и Al2O3
Николаев А.Н., Баньковская И.Б., Перевислов С.Н
STUDIES OF CHARACTERISTICS FOR FUEL ELEMENTS MADE OF A COMPOSITION (ZR,U)N
Ogarkov A.I., Kovalev I.A., Shokodko A.V., Tenishev A.V., Shornikov D.P., Kochanov G.P., Shokodko E.A., Strelnikova S.S., Chernyavskii A.S., Solntsev K.A
РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЙ МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ АЛМАЗ-КАРБИД КРЕМНИЯ
Перевислов С.Н., Шевченко В.Я
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТАЛЬНОЙ ПРЕГРАДЫ ПОСЛЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦАМИ ВОЛЬФРАМА И КАРБИДА ТИТАНА
Петров Е.В., Трофимов В.С., Серопян С.А
ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ СИСТЕМЫ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ
Подзорова Л.И., Кутузова В.Е., Ильичева А.А., Пенькова О.И., Сиротинкин В.П., Антонова О.С., Баикин А.С
ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ АЗОТА В МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПУТЕМ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ
Поликевич К. Б., Плохих А. И., Петелин А.Л
ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ NI НА ПОКАЗАТЕЛИ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-ZN-MG-ZR-SC
Постникова М.Н., Яковцева О.А., Михайловская А.В
СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ TI-AL-MO-V С РАЗНЫМИ ДОБАВКАМИ В-СТАБИЛИЗАТОРОВ
Постникова М.Н., Котов А.Д., Мослех А.О., Михайловская А.В
ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПРОВОЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ И ПРОЧНОСТЬ ZRO ₂ - TIN КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ
Пристинский Ю.О., Кузнецова Е.В., Перетягин П.Ю., Смирнов А
ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГРАДИЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ TI3ALC2 НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА
Прокопец А.Д., Бажин П.М., Столин А.М
МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ
Протасов А.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О
ЖАРОПРОЧНОСТЬ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ МО/(SI—C)
ПРОХОРОВ Л.В. ЖЕЛТЯКОВА И.С. КИЙКО В.М. КОРЖОВ В.П. 232

ОБОБЩЕНИЕ МЕТОДОВ УПРОЧНЕНИЯ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ХРОМА

Румянцева С.Б., Симонов В.Н
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ FE—Y—ZR—O
Саенко И.С., Удовский А.Л., Фабричная О.Б
НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И Г-АL₂O₃ (НАФЕН), МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРИМЕТОКСИАЛЛИЛСИЛАНОМ
Саратовских С.Л., Панин А.Н., БабкинаО.Н., Файнгольд Е.Е., Жарков И.В., Бравая Н.М.,Кондрашов С.В., Пыхтин А.А
ПЛОТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
Сенина М.О., Ульянова А.В., Лемешев Д.О
ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ
Сергиенко К.В., Морозова Я.А
ПРОЧНОСТЬ И ПАРАМЕТРЫ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ КОМПАКТОВ NI-AL
Серопян С.А., Сайков И.В., Алымов М.И
СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ MB2-SIC
Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т
СИНТЕЗ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА AL-TI
Скачков В.М., Пасечник Л.А., Медянкина И.С., Бибанаева С.А., Яценко С.П
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ SIC И SI₃N₄, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ
Сметюхова Т.Н., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Иванов А.В., Сивцова Г.В., Грешнякова С.В., Ашмарин А.А
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ БЕТОНОВ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА СНИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАУ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ
Сокольникова С. Р., Татаринов Д. А
ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ИМПУЛЬСОВ ПРИ МАГНЕТРОННОМ НАПЫЛЕНИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ, МЕХАНИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ZR-B-N
Сытченко А.Д., Кирюханцев-Корнеев Ф.В
МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ХЛАДОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ С ГАРАНТИРОВАННОЙ РАБОТОСПОСОБНОСТЬЮ
Сыч О.В., Хлусова Е.И
ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОСМОЛ И ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
Тимошина Ю.А., Вознесенский Э.Ф
ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНА НЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВЙОСТВА НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ
Титов Д.Д., Трусова Е.А., Афзал А.М., Гуменникова Е.А., Лысенков А.С
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ДВУХФАЗНОГО АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ НА ХРУПКО-ВЯЗКИЙ ПЕРЕХОД В МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ КОРУНДА, УПРОЧНЕННОГО МОЛИБДЕНОМ И ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ
Тютькова Ю.Б., Евдокимов В.Ю., Баринов С.М., Пруцков М.Е., Овсянников Н.А., Аладьев Н.А., Смирнов С.В., Лысенков А.С., Коновалов А.А., Гольдберг М.А.

ГИБРИДНЫЙ ПОДХОД К КОМПЬЮТЕРНОМУ КОНСТРУИРОВАНИЮ "САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИХСЯ" ФЕРРИТНЫХ СТАЛЕЙ: КВАНТОВО- МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, СТАТИСТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ Удовский А.П.	271
СИНТЕЗ И СВОИСТВА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ И ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ МЕТАЛЛОЦЕН/АРИЛОКСИД ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ	
Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Жарков И.В., Бравая Н.М.	274
ДОЛГОВРЕМЕННАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ 11%CR-4%CO МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН	
Федосеева А.Э., Никитин И.С.	275
КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ С ПОСЛОЙНОЙ УКЛАДКОЙ АРМИРУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА	
Фролова М.Г., Лысенков А.С., Титов Д.Д., Ким К.А., Истомина Е.И., Плохих А.И., Каргин Ю.Ф	279
МЕХАНИЗМЫ УМЕНЬШЕНИЯ СКАЧКОВ МАГНИТНОГО ПОТОКА В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ НИОБИИ	
Чикуров Д.С., Волков М.П	280
РАЗРАБОТКА ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ВЫСОКОГО ДЕМПФИРОВАНИЯ МЕТОДОМ СВАРКИ ВЗРЫВОМ	ł
Чудаков И.Б., Федотова Н.Л., Александрова Н.М., Полякова Н.А., Макушев С.Ю., Сайков И.В	283
ИЗМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВЫГЛАЖИВАНИИ СТАЛЕЙ	
Шишкина А.В., Обловацкая Н.С., Слуцков В.А	289
БЫСТРОЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫЕ ЕСТЕСТВЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ AL-ZN-MG-CA И AL-ZN-MG-NI	
Шуркин П.К., Акопян Т.К., Дорошенко В.В.	291
ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МИКРОЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК	
Шурыгина Н.А., Черетаева А.О., Глезер А.М., Медведева А.Д., Дьяконов Д.Л., Сундеев Р.В., Томчук А.А	294
МЕТАЛЛОКСАНМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ - ПРЕДШЕСТВЕННИКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ КЕРАМИКИ	
Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Похоренко А.С., Варфоломеев М.С., Титов Д.Д., Ашмарин А.А.	296
ВОЛЛАСТОНИТ КАК НАПОЛНИТЕЛЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРН ПОЛИЭТИЛЕНА	ого
Ярусова С.Б., Данилова С.Н., Буравлев И.Ю., Жевтун И.Г., Слепцова С.А., Охлопкова А.А., Гордиенко П.С.	301
СЕКЦИЯ ІІ: БИОМАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ	306
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОМЕДИЦИНСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «TI-NB-TA-ZR C ПОВЕРХНОСТНЫМ ПОЛИМЕРНЫМ СЛОЕМ»	
Баикин А.С., Каплан М.А., Конушкин С.В., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Сергиенко К.В., Колмакова А.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О	307 307
ПОЛИЛАКТИДНЫЕ МАТРИКСЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ В УСЛОВИЯХ ОСТЕОМИЕЛИТА	
Бардакова К.Н., Шпичка А.И., Шавкута Б.С., Епифанов Е.О., Минаев Н.В., Тимашев П.С.	309
ИНЪЕКЦИОННАЯ ФОРМА КЛЕТОЧНО-ИНЖЕНЕРНОЙ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ ТКАНЕСПЕЦИФИЧЕСКОГО МАТРИКСА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРЯЩЕВОЙ ТКАНИ	
Басок Ю.Б., Кириллова А.Д., Григорьев А.М., Кирсанова Л.А., Немец Е.А., Севастьянов В.И	311
МЕТОДИКИ ОБРАБОТКИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОТКЛИКА ПЛАВЛЕНИЯ ДНК НА АНАЛИЗАТОРАХ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ АНК	
Белов Д.А., Белов Ю.В	314

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОЕДИНЕНИЙ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	
Богданова Е.А., Гиниятуллин И.М., Переверзев Д.И	319
ТРОЙНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА С В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ, КАК КОМПОЗИТІ ГРУППОЙ ЛИГАНД ДЛЯ СИНТЕЗА СОРБЕНТОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ	НЫЙ
Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С., Коротких Е.М., Писарев О.А	
ГИБРИДНЫЙ СКАФФОЛД НА ОСНОВЕ СВМПЭ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРЯЩЕЙ	
Булыгина И.Н., Мышелова П.С., Сенатов Ф.С	324
БИОАКТИВНЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИ С КРОТОНОИЛАМИНОСАЛИЦИЛАТОМ НАТРИЯ И ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ	дона
Валуева С.В., Митусова К.А., Целинко Е.В., Вылегжанина М.Э., Панарин Е.Ф	
АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ВІ	
Гаркушина И.С., Боровикова Л.Н., Коротких Е.М., Волков А.Я., Кренева Р.А., Писарев О.А	331
БИОЦИДНЫЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА	
Горбунова М.Н., Лемкина Л.М., Кисельков Д.М	333
АВ INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТИТАН-КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ	
Грубова И.Ю., Сурменева М.А., Сурменев Р.А., Нейтс Э	337
МОДИФИКАЦИЯ ЛИПОСОМ КОНЪЮГАТОМ ХИТОЗАНА И ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ	
Дубатовка Е.И., Куликовская В.И., Ермолинская А.Л., Игнатович Ж.В., Королева Е.В.	
ОСТЕОКОНДУКТИВНЫЕ МАТРИКСЫ С МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ	
Евдокимов П.В., Путляев В.И., Тихонова С.А., Гаршев А.В., Филиппов Я.Ю., Щербаков И.М., Дубров В.Э	343
ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА МИКРООРГАНИЗМОВ В ГЕЛЕВЫХ МИКРОКАПЛЯХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ БИОПЕЧАТИ	
Жигарьков В.С., Минаев Н.В., Юсупов В.И	344
ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И КАРРАГИНАНА ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ НИТИНОЛА	
Жуйкова Ю.В., Ахмедова С.А., Свиридова И.К., Сергеева Н.С., Варламов В.П	347
КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА И ПОЛИЛАКТИДА С ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ	
Захаров М.С., Тертышная Ю.В	350
ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ FE-MN-SI	۱C
Кадиров П.О., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Шереметьев В.А., Пустов Ю.А., Прокошкин С.Д	353
БИОКЕРАМИКА В СИСТЕМЕ NA2O-CAO-SIO2-Р2О5 ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ	
Каймонов М.Р., Сафронова Т.В., Тихомирова И.Н., Шаталова Т.Б	354
ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПУЧКОВО- КЛАСТЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ	
Камынина О.К., Сосин Д.В	355

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОСТИ БЕЗНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ TINBTAZR МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Каплан М.А., Конушкин С.В., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Сергиенко К.В. <u>,</u> Баикин А.С., Колмакова А.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О
ВЛИЯНИЕ ТЕТРАНИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С ТИОСУЛЬФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ И НА АКТИВНОСТЬ АЛЬДОЗОРЕДУКТАЗЫ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ <i>IN VITRO</i>
Капустянская М.А., Файнгольд И.И., Полетаева Д.А., Солдатова Ю.В., Санина Н.А., Котельникова Р.А
ПОЛУЧЕНИЕ ТКАНЕСПЕЦИФИЧЕСКОГО МАТРИКСА ИЗ ДЕЦЕЛЛЮЛЯРИЗОВАННОЙ ПЕЧЕНИ ЧЕЛОВЕКА
Кириллова А.Д., Григорьев А.М., Басок Ю.Б., Кирсанова Л.А., Немец Е.А., Шагидулин М.Ю., Севастьянов В.И
МАТЕРИАЛЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТВЕРДЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЙ-МАГНИЙ АММОНИЙНЫХ ФОСФАТОВ
Кнотько А.В., Хайдарова С.А
РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОВОЛОКИ БЕЗНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ TINBTAZR МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Каплан М.А. <u>,</u> Баикин А.С., Колмакова А.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ 2-НИТРОКСИСУКЦИНАТА 2-ЭТИЛ-3-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛПИРИДИНА <i>IN VITRO</i>
Кормухина А.Ю., Покидова О.В., Психа Б.Л., Котельников А.И
ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ- ФОСФАТ МАГНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ КАТИОНОВ СЕРЕБРА И ЦИНКА
Крохичева П.А., Гольдберг М.А., Баикин А.С., Хайрутдинова Д.Р., Антонова О.С., Леонов А.В., Ахмедова С.А., Сергеева Н.С., Баринов С.М., Комлев В.С
КОМПОЗИЦИОННЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ
Кульпина С.О., Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М
РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV) С ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ
Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Козуб Г.И., Емельянова Н.С., Курмаз В.А., Балакина А.А. Терентьев А.А
БИОДЕГРАДАЦИЯ АЛЛОТРОПНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ФОСФОРА И ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Волошина А.Д., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Хаяров Х.Р., Бадеева Е.К
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И УПРУГИХ СВОЙСТВ БИОПОЛИМЕРОВ В ТЕЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ
Мороков Е.С., Демина В.А., Седуш Н.Г., Храмцова Е.А, Калинин К.Т., Григорьев Т.Е., Дмитраков П.В., Крашенинников С.В., Чвалун С.Н., Левин В.М.
ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ БЕЗНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ TINBZR МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ
Насакина Е.О., Конушкин С.В., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Сергиенко К.В., Баикин А.С., Колмакова А.А., Каплан М.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А
ЦЕРИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Комлев В.С., Баринов С.М., Ашмарин А.А., Егоров А.А.
АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ОБРАБОТКА ИЗОБРАЖЕНИЙ ВНЕКЛЕТОЧНЫХ ВЕЗИКУЛ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЭМ
Никишин И.И., Чевкина Е.М., Скрябин Г.М., Багров Д.В

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ
Новикова Д.А., Попова А.Д., Сударчикова М.А., Севостьянов М.А., Насакина Е.О
БИОСОВМЕСТИМЫЕ ПЛЕНКИ И ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ
Перанидзе К.Х., Сафронова Т.В., Казакова Г.К., Кильдеева Н.Р., Черногорцева М.В
РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ
Переверзев Д.И., Богданова Е.А., Гиниятуллин И.М
ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА НИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С ТИОСУЛЬФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
Покидова О.В., Емельянова Н.С., Психа Б.Л., Куликов А.В., Санина Н.А., Котельников А.И.
ВЛИЯНИЕ ТКАНЕСПЕЦИФИЧЕСКОГО МАТРИКСА НА СОХРАННОСТЬ И ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ ОСТРОВКОВ ЛАНГЕРГАНСА В УСЛОВИЯХ IN VITRO
Пономарева А.С., Баранова Н.В., Кирсанова Л.А., Милосердов И.А., Севастьянов В.И
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА УРОВЕНЬ ИХ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОСТИ
Попова А.Д., Сударчикова М.А., Новикова Д.А., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Морозова Я.А., Баикин А.С., Колмакова А.А., Каплан М.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕНОГО ИЗ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЛАКТИДА, СФОРМИРОВАННОЙ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА
Поцелеев В.В, Трофимчук Е.С, Хавпачев М.А
НАБУХАНИЕ И ДЕГРАДАЦИЯ В МОДЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СМЕСИ АКРИЛАТОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ
Преображенский И.И., Тихонов А.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И
СТРОНЦИЙЗАМЕЩЕННЫЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТЫ
Раджабова Г.Т., Фадеева И.В., Фомин А.С., Давыдова Г.А., Баринов С.М
КЕРАМИКА ИЗ БАРИЙЗАМЕЩЕННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
Русаков М.К., Фадеева И.В., Фомин А.С., Баринов С.М.,
БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ ЦИНК-ЗАМЕЩЕННОГО ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДЛЯ КОСТНОЙ ПЛАСТИКИ
Рыжов А.П., Фадеева И.В., Фомин А.С., Волченкова В.А., Агафонова Н.В., Доронина Н.В., Баринов С.М
ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКТИВНОГО ПОТЕНЦИАЛА МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТОДА КОНТРОЛЯ БИОПОВРЕЖДЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ
Санджиева Д.А., Удовиченко А.Н., Бурова А.А., Еланский С.Н., Кутузова И.А., Чудинова Е.М., Дедов А.Г
КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ К ₂ O-CAO-SO ₃ -P ₂ O ₅
Сафронова Т.В., Ахмедов М.М., Шаталова Т.Б., Тихонова С.А., Казакова Г.К
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИ ПРОВОЛОКИ СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ TINBTAZR
Сергиенко К.В., Конушкин С.В., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Каплан М.А. <u>,</u> Баикин А.С., Колмакова А.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О
ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ НА АКТИВНОСТЬ НЕЙТРОФИЛОВ КРОВИ
Созарукова М.М., Проскурнина Е.В., Иванов В.К
ГРАНУЛИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОЛЛАСТОНИТА
Солоненко А.П., Шевченко А.Е., Чиканова Е.С

ВЛИЯНИЕ САПРОПЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАНОГЕЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНОГО АНАЭРОБНОГО КОНСОРЦИУМА	
Степанов Н.А., Сенько О.В., Ефременко Е.Н.	.436
О ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ МЕТОДА ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПО ОЦЕНКЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ	
Степович М.А., Шипко М.Н., Сибирев А.Л., Масленникова О.М., Никонорова В.Г	.438
РАЗРУШЕНИЕ АГРОВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОМИЦЕТОВ ПОЧВЫ	
Тертышная Ю.В., Скороходова А.Н., Подзорова М.В.	.440
МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИМПУЛЬСАМИ НАНО- И ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ	
Токмачева-Колобова А.Ю., Одинцова Г.В., Кудряшов С.И., Колобов Ю.Р.	.442
ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА	
Тюбаева П.М., Ольхов А.А., Зыкова А.К., Мороков Е.С., Попов А.А.	.444
ОБЪЕМНЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА С КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТОМ	
Фадеева И.В., Фомин А.С., Давыдова Г.А., Гафуров М.Р., Баринов С.М	.446
НАНОПОРИСТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ <i>М</i> -ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С (ДИ)МЕТАКРИЛАТАМИ — ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И НОСИТЕЛИ ПЕПТИДОВ	
Фадеева Н.В., Горшкова А.И., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Курмаз С.В.,	.449
РАЗРАБОТКА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КОСТНОЙ ТКАНИ	ł
Фетисова В.Э., Тетерина А.Ю., Котяков А.А., Егоров А.А., Баринов С.М., Комлев В.С	.454
ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИТИН/ХИТОЗАН-МЕЛАНИНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ HERMETIA ILLUCENS	
Хайрова А.Ш., Лопатин С.А., Варламов В.П	.455
РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АНИОН-ЗАМЕЩЕННЫХ КАЛЬЦИЙ-СУЛЬФАТНЫХ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.	
Хайрутдинова Д.Р., Гольдберг М.А., Крохичева П.А., Антонова О.С., Смирнов С.В., Баринов С.М	.459
БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ХИРУРГИИ	
Чубрик А.В., Сенатов Ф.С	.460
О ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ МЕТОДА ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПО ОЦЕНКЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ	
Шипко М.Н., Сибирев А.Л., Масленникова О.М., Степович М.А., Никонорова В.Г	.464
СЕКЦИЯ III: НАНОМТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ	.466
ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ИЕРАРХИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООКСИДОВ ОТ СОСТАВА	
Абрашова Е.В., Мараева Е.В.	.467
ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА СВЯЗАННЫХ С РОДАМИНОМ Б.	
Алхилали Х. А., Мурадова А.Г., Юртов Е.В.	.469
ВЛИЯНИЕ ЛИСТОВ ГРАФЕНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРОШКООБРАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ	
Афзал А.М., Трусова Е.А.	.471

РОЛЬ ВОДОРОДА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ, ИНИЦИИРУЕМЫХ МИКРОВОЛНОВЫМ РАЗРЯДОМ В СМЕСЯХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕТРИК
Ахмадуллина Н.С., Скворцова Н.Н., Кончеков Е.М., Летунов А.А., Малахов Д.В., Образцова Е.К.,Степахин В.Д., Шишилов О.Н
ПАЛЛАДИЕВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ВНЕДРЕННЫЕ В ПОРИСТУЮ МАТРИЦУ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ: ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ
Баймуратова Р.К., Джардималиева Г.И., Кыдралиева К.А, Иванов А.В
КОМПОЗИТЫ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ЭЛКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ
Баскаков С.А., Баскакова Ю.В., Дремова Н.Н., Кабачков Е.Н., Закутина Е.А., Шульга Ю.М
СРАВНЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ZNO, СЕО2 И ТІО2
Баян. Е.М., Скрыпник М.Ю
СТРУКТУРА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AG-TIO2
Баян Ю.А., Пустовая Л.Е., Сосновских А.И., Баян Е.М
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФОТОЭМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ КЛЕТОЧНОЙ КУЛЬТУРЫ ESCHERICHIA COLI
БЕЛИКОВ Е.А. ¹ , ПРАСЛОВА Н.В. ¹ , ПАРИНОВА Е.В. ¹ , КОЮДА Д.А. ¹ , ПИСЛЯРУК А.К. ¹ , ЧУВЕНКОВА О.А. ¹ , БЕРЕЖНОЙ А.А. ¹ , ПРЕОБРАЖЕНСКАЯ Е.В. ² , ВАЛИАХМЕДОВА Ю.В. ¹ , КУЛИКОВА Т.В. ¹ , АНТИПОВ С.С. ^{1,3} , СИВАКОВ В. ⁴ , ТУРИЩЕВ С.Ю. ¹
СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ SN/SI 494
Бойков Н.И., Чувенкова О.А., Тонких А.А., Паринова Е.В., Коюда Д.А., Нестеров Д.Н., Садчиков А.С.,_Макарова А., Смирнов Д., Турищев С.Ю
ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ ОЛИГО(ФЕНИЛЕН-ТИОФЕНОВ) ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА
Борздун Н.И., Назарычев В.М., Люлин С.В., Ларин С.В.,
КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ СУПЕРАТОМОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ: ОПТИМАЛЬНЫЕ
Борщ Н.А., Переславцева Н.С., Курганский С.И
ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ НАНОСТРУКТУР СОСТАВА №МОО4 В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ
Бочарова В.А, Симоненко Т.Л., Горобцов Ф.Ю., Симоненко Н.П., Симоненко Е.П., Мурадова А.Г., Севастьнов В.Г., Кузнецов Н.Т
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА НА ИХ МАГНИТНЫЕ И ГИПЕРТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ
Брылева М.А., Положенцев О.Е
МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКОЙ С-АU ПЛЕНКИ
Бухаров Д. Н., Лелекова А.Ф., Самышкин В.Д., Кучерик А.О., Аракелян С.М., Назаренко Б.С
ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА СТОЙКОСТЬ К ГИДРОЛИЗУ ПЛЕНОК ТЕРМОСТОЙКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ
Быкова Е.Н., Гофман И.В., Власова Е.Н., Иванькова Е.М
ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ И ПРОТОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА
Васильев В.П., Денисов Н.Н
СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННОГО ЭРБИЕМ
ВЕСЕЛОВА В.О., ЮРЛОВ И.А., ХРУЩАЛИНА С.А., РЯБОЧКИНА П.А., ЕГОРЫШЕВА А.В
ПОЛУЧЕНИЕ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЕВЫХ СМЕШАНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НЕТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ
Виканова К.В., Редина Е.А., Капустин Г.И, Ниссенбаум В.Д., Мишин И.В

КАВИТАЦИОННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОФОРМ УГЛЕРОДА С КОНТРОЛЕМ СТРУКТУРЫ

Воропаев С.А., Днестровский А.Ю., Душенко Н.В52
СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК, ВЫРАЩЕННЫХ СVD МЕТОДОМ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ИХ СИНТЕЗА
Высотина Е.А., Казаков В.А., Сигалаев С.К
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЛАСТЕЙ ТРОЙНЫХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СОЕДИНЕНИЙ III-V ЗА СЧЁТ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ
Гагис Г.С., Васильев В.И, Кучинский В.И
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПАЛОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР
Галаганова Е.Н., Нгуен Мань Кыонг, Андреев В.А., Панфилова Е.В
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ХИТОЗАН-СЕРЕБРО
Гилевская К.С., Машкин М.Е., Степанова Е.А., Кузьмицкий И.И., Куликовская В.И., Агабеков В.Е
ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА ЅЕ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ С ЦЕЛЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ НА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТА
Гифер П.К., Федотов М.А., Фолманис Г.Э., Савченко Г.Д53
ВЫСОКОПОРИСТЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ, КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Гнедовец А.Г., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Шустов В.С., Алымов М.И.
ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ МОРФОЛОГИЕЙ И КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
Голубева О.Ю
САМОСБОРКА МАТЕРИАЛА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ / ЖИДКОСТЬ В ПОЛЕ КОЛЕБАНИЙ
Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Шеремет И.И
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМАТА ГАДОЛИНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ИТТЕРБИ. И ТУЛИЯ
Гольева Е.В., Вайшля Е.И., Колесников И. Е
ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК МОЛЕКУЛ С60 Г18
Горячевский А.В., Суханов Л.П
МОДИФИКАЦИЯ КЕПЛЕРАТА МО132 МОЛЕКУЛАМИ КРЕМНИЙОРГАНИКИ: ЦЕНТРЫ СВЯЗЫВАНИЯ, СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК
Гржегоржевский К.В., Абушаева А.Р
УДЕЛЬНАЯ ПОГЛОЩАЕМАЯ МОЩНОСТЬ БИОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ЦЕПОЧЕК МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ
Губанова Е.М., Усов Н.А., Эпштейн Н.Б
ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ТОНКИХ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК INGAASP/SI
Девицкий О.В., Никулин Д.А
ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ SIO₂-ПОКРЫТИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ FE₃O₄ НА УРОВЕНЬ ИММОБИЛИЗАЦИИ PHLIP
Дёмин А.М., Першина А.Г., Краснов В.П
ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ СПЕКАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ПОРИСТОСТЬ МАТЕРИАЛА С ГРАДИЕНТНОЙ РАЗНОУРОВНЕВОЙ ПОРИСТОСТЬ НА ОСНОВЕ А-FE₂O3
Демиров А.П., Блинков И.В., Колесников Е.А., Седегов А.С., Кусков К.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ОЛИГОИМИДОВ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА МЕТОДОМ ПОЛНОАТОМНОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
Добровский А.Ю., Назарычев В.М., Люлин С.В. Полоцкий А.А., Ларин С.В
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСТАТОЧНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ЗЕРНОГРАНИЧНУЮ ДИФФУЗИЮ В МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ СИСТЕМЫ МЕДЬ-ВОЛЬФРАМ
Дружинин А.В., Рейнганс Б., Сиол С., Страумал Б.Б., Янчак-Руш И., Йоргенс Л.П.Х., Канчеллэри К
НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА: СПОСОБЫ СИНТЕЗА, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
Дымникова Н.С., Морыганов А.П
СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ MNO₂ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ РАСТВОРОВ КМNO₄
Егорова А.А., Баранчиков А.Е
СИНТЕЗ МЕДНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ
Ерохина Е.В
КИНЕТИКА СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ ЧИСТЫХ СО И NI РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ В ПАРАХ СU
Жевненко С.Н., Чернышихин С.В., Петров И.С
ИЗУЧЕНИЕ ТОНКИХ МНОГОФАЗНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОРОШКАХ ЖЕЛЕЗА
Захарова Е.В., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В НАНОЧАСТИЦАХ NI0.8ZN02FE0.75CR1.25O4 МЕТОДАМИ РАМАНОВСКОЙ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ
Заяханов В.А., Старчиков С.С., Любутин И.С., Lin CR
СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАКОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ
Иващенко А.В., Тарасова М.А., Кочуев Д.А., Прокошев В.Г., Хорьков К.С., Давыдов Н.Н
ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ НАНОТОПОГРАФИИ, ПОЛУЧЕННОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ДИФФЕРЕНЦИРОВКУ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК
Ишмухаметов И.Р., Ахатова Ф.С., Чередниченко Ю.В., Рожина Э.В., Фахруллин Р.Ф
СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА НА ОСНОВЕ БИС[2-ГИДРОКСИ-9(10),16(17),23(24)-ТРИ- <i>ТРЕТ</i> - БУТИЛФТАЛОЦИАНИНА]ЦИНКА
Казак А.В., Марченкова М.А., Хорьков К.С., Рогачев А.В., Усольцева Н.В., Толбин А.Ю
ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТОДОВ AL И TI НА ДЕФЕКТНОСТЬ МАКРОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК TI _{1-X} AL _X N ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ ИСПАРЕНИЕМ
Каменева А.Л., Каменева Н.В.
ПРОИЗВОДСТВО НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ
Канушкин А.И., Севостьянов М.А., Агуреев Л.Е., Иванов Б.С
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ ИНДИЯ
Кийко С.А., Кожемякин Г.Н., Кийко А.В
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ
Кобзев В.А, Чеченин Н.Г., Букунов К.А., Воробьева Е.А., Макунин А.В

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ТЕЛЛУРА ЗАОСТРЕННЫЕ МИКРОИГЛЫ FECOBDYPR С ЧЕТЫРЬМЯ ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМИ МАГНИТНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ДЛЯ МАГНИТНЫХ ПИНЦЕТОВ СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСШЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА БИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЕКТИН-АС И КАНАМИЦИНА ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛЮОРИТНОЙ ФАЗЫ В ZRO2-18Y2O3 И ZRO2-9Y2O3-4,5MGO МЕТОДАМИ РФА И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ТЕПЛОВОЙ ДЕГРАДАЦИИ СИСТЕМ МЕТАЛЛИЗАЦИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ УСТРОЙСТВ ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮШИХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗНАШИВАНИЯ ОТ НАГРУЗКИ ФОРМИРОВАНИЕ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, ПЕКТИНА И ПХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ КРЕМНИЯ С УЧЕТОМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАНОСЛОЯ ЕСТЕСТВЕННОГО ОКСИДА

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРАФИНОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ

Курьяков В.Н., Иванова Д.Д	616
ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СОСТАВ МАССИВОВ МЕДНЫХ СТРУКТУР В МАТРИЦЕ ПОРИСТОГО SIO₂ НА К	РЕМНИ
ЛЕДЕНЕВА Ю.С., ПАРИНОВА Е.В., КАНЮКОВ Е.Ю., КОЮДА Д.А., СИВАКОВ В., ТУРИЩЕВ С.Ю	617
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА ГЕРМАНИЙ-ОЛОВО, СИН ⁻ РАЗРЯДЕ	ТЕЗИРОВАННЫХ В ГАЗОВОМ
Лизунова А.А., Борисов В.И., Иванов В.В	618
СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СПЛАВА BI-SN	
Лихолетова М.В., Чарная Е.В.	621
ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПОРОШКА ФУЛЛЕРИТОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗ ДАВЛЕНИЕМ ИЗ СМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗО-С _{60/70}	ИРОВАННЫХ ПОД

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КВАТЕРНИЗИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ХИТОЗАНА
Луньков А.П., Коновалова М.В., Шагдарова Б.Ц., Жуйкова Ю.В., Ильина А.В., Варламов В.П.
ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛА ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ИЛИ БИНАРНОГО СОСТАВА В РАЗЛИЧНЫХ Р-Т-УСЛОВИЯХ
Магомедов М.Н
ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СЕСКВИОКСИДА ГАДОЛИНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ
Максимов Р.Н., Осипов В.В., Шитов В.А., Подкин А.В
ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ
Максимова Л.А., Викулова М.А., Саунина С.И., Захарьевич Д.А. Третьяченко Е.В., Гороховский А.В
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КАРБОНИЗАЦИИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ТА2O5-HFO2-C
Мальцева М.В., Нагорнов И.А., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т
ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В УЗКОЗОННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ P-CUTLS
Мамишова Р.М., Мадатов Р.С., Байларов Г.Б
ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ГРАФИТА КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР С ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА
Манжос Р.А., Коткин А.С., Кочергин В.К., Кривенко А.Г
ЗАРОЖДЕНИЕ ДИСЛОКАЦИОННЫХ ПЕТЕЛЬ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОР ПРИ ВНЕШНЕМ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ
Маркидонов А.В., Липунов В.Н. , Лубяной Д.А
СИНТЕЗ ФРАКТАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА С70
Махманов У.К., Коххаров А.М., Бахрамов С.А
ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ФОТОНИКИ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ МЕТОДОМ НЕЛИНЕЙНОЙ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ЛИТОГРАФИИ И ДВУХФОТОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
Минаев Н.В., Епифанов Е.О., Тархов М.А
ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛЮОРИТНОЙ ФАЗЫ В ZRO2-18Y2O3 И ZRO2-9Y2O3-4,5MGO МЕТОДАМИ РФА И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ
Мороз Э.М., Кривенцов В.В., Саенко И.С., Удовский А.Л
НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА: СПОСОБЫ СИНТЕЗА, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ
Морыганов А.П., Дымникова Н.С
СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР СОСТАВА (ZNO)1-X(EU2O3)X ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ РЕЦЕПТОРНЫХ СЛОЕВ В СОСТАВЕ ХЕМОРЕЗИСТИВНОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА
Нагорнов И.А., Мокрушин А.С., Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т.
КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК, ДЕМОНСТРИРУЮЩИЙ СКИН-ЭФФЕКТ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ
Немытова О.В., Ринкевич А.Б., Рябков Ю.И., Перов Д.В
О ТЕМПЕРАТУРЕ БЕРНСА В СЕГНЕТОРЕЛАКСОРАХ
Нечаев В.Н, Шуба А.В

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ ЦЕПИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕЗОКРИСТАЛЛОВ NH4TIOF3 И ФОТОАКТИВНОСТЬ МЕЗОКРИСТАЛЛОВ TIO2	
Нечаев Е.Г, Садовников А.А. Бойцова О.В	84
КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРИРОВАННЫХ ФОРМ ГРАФЕНА	
Никитин С.М	85
ВЛИЯНИЕ ИОНОМЕРА НА ПОВЕРХНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ РТ/С КАТАЛИЗАТОРА ТВЕРДОПОЛИМЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА	
Новикова К.С., Добровольский Ю.А	86
СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ	
Осипенко А.А., Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С	90
ВЛИЯНИЕ ВЧ МОЩНОСТИ ПРИ ГАЗОРАЗРЯДНОМ НАПЫЛЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК SR0.5BA0.5NB2O6	
Павленко А.В., Стрюков Д.В., Назаренко А.В	93
НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПЛАТИНО-МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА	
Павлец А.С., Алексеенко А.А., Никулин А.Ю	95
ОСАЖДЕНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНОЙ СУСПЕНЗИИ ДИОКСИД КРЕМНИЯ	ļA
Панфилова Е.В., Гришаев Н.А., Ибрагимов А.Р., Шрамко Д.Ю	98
ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РТ/С	
Паперж К.О., Алексеенко А.А	00
ПОЛУЧЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ АЛКИЛИРОВАНИЕМ АНИЛИНА СПИРТАМИ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ И МЕДИ ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА ЦЕОЛИТЕ NAX	,
Папутина А.Н., Попов Ю.В., Мохов В.М	01
НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК LICOO₂ И WO₃ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ	
Паршина Л.С	02
АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ КЛАСТЕРОВ СИСТЕМЫ ME-SN-GA	
Переславцева Н.С., Борщ Н.А., Курганский С.И7	05
ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА	
Перетягин Н.Ю., Кузнецова Е.В., Селезнев А.Е., Перетягин П.Ю7	09
ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМНОЙ ЧАСТИ МАССИВОВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ СИНХРОТРОННЫМ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ XANES	
Пислярук А.К., Паринова Е.В., Коюда Д.А., Сиваков В., Турищев С.Ю	12
СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА КОМПЛЕКСАМИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА С В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ	
Плющенко А.В., Боровикова Л.Н., Просвирнина А.П., Писарев О.А7	13
КОНЦЕПЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕННОГО ГЕНЕРАТОРА СТРУКТУР ДЛЯ РАСЧЕТОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ	
Подрыга В.О., Пузырьков Д.В., Поляков С.В	16
ГИПЕРТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТНЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ СТРУКТУР	
Положенцев О.Е., Брылева М.А	23

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Попов М.В., Максимов В.В., Баннов А.Г72	28
ЭФФЕКТ ВОЗРАСТАНИЯ МОДУЛЯ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ ДО 600 ГПА ПРИ УМЕНЬШЕНИИ РАЗМЕРА НАНОАЛМАЗА ДО 2-5 НМ	
Попов М.Ю., Чуркин В.Д., Хабибрахманов А.И., Сорокин П.Б., Бланк В.Д.	31
ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА	
Попова А.А., Шубин И.Н., Зеленин А.Д., Алиев Р.Э., Кучерова А.Е	33
МОДЕРНИЗАЦИЯ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СТМ ЗОНДОВ	
Прокофьева Е.В	35
КОНТРОЛИРУЕМЫЙ ПО ФОРМЕ СИНТЕЗ ПЕНТАГОНАЛЬНО СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗВЕЗДАОБРАЗНЫХ PD-НАНОКРИСТАЛЛИТОВ И И ВЫСОКАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА	IX
Пушанкина П.Д., Луценко И.С., Глазкова Ю.С., Мальков Т.И., Барышев М.Г., Петриев И.С	39
СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ ФЛОАТ- КАТАЛИЗА	
Пушина Е.А., Караева А.Р., Казеннов Н.В., Урванов С.А., Антюфеева Н.В., Загора А.Г., Кондрашов С.В., Мордкович В.З	1
БИОСОВМЕСТИМЫЕ НАНОПЛЕНКИ ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТИ	4
Рожин А.О., Чередниченко Ю.В., Коннова С.А., Ахатова Ф.С., Ишмухаметов И.Р., Фахруллин Р.Ф	13
СОРБЦИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОГЛИН	
Рожина Э.В., Крючкова М.А., Баташева С.Н., Ахатова Ф.С., Фахруллин Р.Ф74	15
УДЕЛЬНАЯ МОЩНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ АНСАМБЛЕЙ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ	
Рытов Р.А., Баутин В.А., Усов Н.А	16
ТЕРМОЛИЗ И ПОЛУЧЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОКСИЛАТОВ НИКЕЛЯ (II) С АНИОНАМИ НАСЫЩЕННЫХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ — ПРЕКУРСОРОВ ОБЪЕМНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ	•
Сапрыкин Р.В., Семенов С.А., Джардималиева Г.И74	17
СОЗДАНИЕ ВЫСОКОСТОЙКИХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ.	
Сатаева Н.Е., Емельяненко К.А., Домантовский А.Г., Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М	18
МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ЕВРОПИЯ	
Снежная Ж.Г., Сокура Л.А., Апанасевич А.В, Латыпова К.М	53
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОПЕРЕНОСА В НАНО МАТЕРИАЛАХ С УЧЕТОМ ТЕПЛОВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ	
Соболев С.Л., Кудинов И.В	54
СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФЕРРИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ	
Соболева Е.А., Висурханова Я.А., Иванова Н.М	50
СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ	
Старчиков С.С., Васильев А.Л., Баскаков А.О., Любутин И.С., Никифорова Ю.А., Фунтов К.О., Заяханов В.А., Фролов К.В., Куликова Л.Ф., Агафонов В.Н., Давыдов В.А.	54

СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ FE-CU НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

Стрекалова А.А., Шестеркина А.А., Кустов Л.М	766
СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РЕШЁТКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА ВИСМУТА	
Стрюков Д.В., Анохин А.С., Павленко А.В	768
ГИСТЕРЕЗИС ПОДВИЖНОСТИ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ ПРИ РОСТЕ ЗЁРЕН	
Сурсаева В.Г	770
ЭПИТАКСИЯ GE/SI СЛОЕВ НА SI/SIO ₂ /SI (100)	
Сушков А.А., Павлов Д.А., Денисов С.А., Чалков В.Ю	771
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ГАФНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИ	HTE3A
Таран Г.С., Баранчиков А.Е., Жижин К.Ю	772
ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ВЫСОКОИНДУКЦИОННЫХ ПЛЕНКАХ СИСТЕМ FE-TI-B И FE-ZR-N, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ	,
ТЕДЖЕТОВ В.А., ШЕФТЕЛЬ Е.Н., ЩЕТИНИН И.В., ХАРИН Е.В., УСМАНОВА Г.Ш., КИРЮХАНЦЕВ-КОРНЕЕВ Ф.В	773
ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ ОКСИДОВ	
Телегин А.В., Сухоруков Ю.П., Мостовщикова Е.В., Гижевский Б.А	776
РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ И ЦИНКА	
Теплоногова М.А., Баранчиков А.Е., Шмелёв М.А	779
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХУПРУГОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ	
Теплякова Т.О., Попова Д.В., Конопацкий А.С	780
ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ ПОРИ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ВЫСУШИВАНИЯ	СТЫХ
Титова С.С., Коюда Д.А., Цурикова У.А., Чувенкова О.А., Паринова Е.В., Чумаков Р.Г., Лебедев А.М., Осминкина Л.А., Турищев С.Ю	781 781
МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ YBFEO₃ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВО	ДЫ
Тиханова С.М., Попков В.И	782
СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМОМАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ДОПИРОВАННОЙ ЖЕЛЕЗОМ	
Тихонов Е.В., Шитов В.А., Осипов В.В., Подкин А.В.	784
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА CU-CR-ZR СПЛАВА	
Ткачев М. С., Луговская А. С., Пилипенко А. И., Морозова А. И	787
"ЖИВЫЕ" ПОЛИЭТИЛЕН-КРЕМНЕЗЕМНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ	
Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Москвина М.А., Волынский А.Л.	794
УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ТЕЛЛУРА	
Труфанова М.К., Кожемякин Г.Н., Артемов В.В	798
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МАССИВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРИМЕРЕ МЕТАЛЛ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ИХ КОМБИНАЦИЙ	OB
Урванов С.А., Караева А.Р., Кульницкий Б.А., Тарелкин С.А., Мордкович В.З	799

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОТКРЫТОЙ УНТ	
Филиппов С.В., Попов Е.О., Колосько А.Г.	802
НАПРАВЛЕННЫЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА	
Филиппова А.Д., Румянцев А.А., Баранчиков А.Е	.808
ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА ПЕРОКСИДАМИ ДЛЯ ИХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ	
Фурлетов А.А., Апяри В.В., Гаршев А.В., Дмитриенко С.Г	.809
OPTICAL PROPERTIES OF SOL-GEL COATINGS CONTAINING SILVER NANOPARTICLES	
Xolmurodov T.A., Stepin S.N., Mirzaev O.O., Katnov V.E	.810
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ	
Черников А.С., Кочуев Д.А., Вознесенская А.А	.816
НАНОКОМПОЗИТЫ СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО-ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ ИТАКОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ	
Шершнев В.А., Кудрявцев П.Н., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Джардималиева Г.И	.818
СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ IN SITU	
Шершнева И.Н., Кубинская Д.Я., Джардималиева Г.И	.819
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ АГРОТЕХНОЛОГИЙ	
Шилова О.А., Панова Г.Г., Удалова О.Р., Аникина Л.М., Журавлева А.С., Николаев А.М., Коваленко А.С., Копица Г.П., Синельников А.А., Баранчиков А.Е., Хамова Т.В.	.820
ВЛИЯНИЕ СТЕАРАТА АЛЮМИНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО МАСЛА	
Широких А.Д., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.	.823
НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА В КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ	
Широкова Л.Н., Александрова В.А.	.825
СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИК ҮВ:(SC,Y)2O3 С ПОМОЩЬЮ ВАКУУМНОГО СПЕКАНИЯ СООТВЕТСТВУЮЩИХ ПОРОШКОВЫ: СРЕД	X
Шитов В.А., Лукьяшин К.Е., Васин Д.А., Максимов Р.Н.	.828
НАНОСЛОИСТЫЕ АЛЮМОМАТРИЧНЫЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННЫМИ ФИЗИК МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ	(0-
Шляпин С.Д., Иванов Д.А., Аккужин Н.Д	.833
ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ	
Шуба А.В., Нечаев В.Н	.839
ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МИКРОЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК	
Шурыгина Н.А., Черетаева А.О., Глезер А.М., Медведева А.Д., Дьяконов Д.Л., Сундеев Р.В., Томчук А.А	844
СЕКЦИЯ IV: ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ	847
ПРИМЕНЕНИЕ ФРАГМЕНТАРНОЙ МОДЕЛИ К АНАЛИЗУ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ	
Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А	.848

ЭФФЕКТИВНАЯ МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ
Александрова Н.М., Нечаев Ю.С., Шурыгина Н.А., Черетаева А.О., Денисов Е.А.
МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕТВЛЕНИЯ ТРЕЩИНЫ
А.А. Алексеев
ИСПЫТАНИЯ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА НА СТОЙКОСТЬ К ГАЗОАБРАЗИВНОМУ ИЗНАШИВАНИЮ
Артемьев А.А., Прияткин Д.В., Лойко П.В., Нгуен Ань Тханг, Лэ Ван Хоанг85
МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОЛУЧАЕМОГО КАЧЕСТВАОБРАБАТЫВАЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛИ В ПРОЦЕССЕПРЕРЫВИСТОГО РЕЗАНИЯ
Бекаев А.А., Дегтярева И.Б., Присяжнюк В.В
ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОРАДИАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ МЕТОДОМ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ
Беликов Р.С., Сенченко В.Н., Мельников С.А
СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ НАГРЕВАТЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ПРОТИВООБЛЕДЕНИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ
Бобина Е.А., Данилаев М.П., Дорогов Н.В., Куклин В.А., Карандашов С.А
КУЛАЧКОВАЯ ШАГАЮЩАЯ МАШИНА
Васильева А.А., Дроботов В.Б
АЛЮМО-ЦИРКОНИЕВЫЕ КСЕРОГЕЛИ С ИТТЕРБИЕМ И ПОЛИМЕРАМИ КАК СОРБЕНТЫ ИОНОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА
Вахрушев Н.Е., Михаленко И.И., Кутузова В.Е., Подзорова Л.И
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФРАКЦИИ НА УГЛЫ, БЛИЗКИЕ К ОБРАТНЫМ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПЬЕЗОЭФФЕКТА
Гурьева П.В., Марченков Н.В, Артемьев А.Н., Артемьев Н.А., Беляев А.Д., Демкив А.А., Шишков В.А
ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ АБРАЗИВОСТОЙКИХ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ
Данилаев М.П., Дорогов Н.В., Куклин В.А., Бобина Е.А., Карандашов С.А
ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ ОПТИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ПОЛЕЙ ДЕФОРМАЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТРЕЩИНАМИ
Данилов М.Н
НОВЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ КИРПИЧ
Драцкая А.И., Скворцова А.А
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩАЮЩИХСЯ ТРОСОВЫХ СИСТЕМ
Екимовская А.А., Лебедев В.В
ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ НОВОГО ХРОМО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА, МИКРО ЛЕГИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ
Ермишкин В.А., Михайлов Д.Л., Минина Н.А., Кулагин С.П
ПОВЫШЕНИЕ КОНТАКТНОЙ ВЫНОСЛИВОСТИ ЦЕМЕНТОВАННЫХ И АЗОТИРОВАННЫХ ЗУБЧАТЫХ КОЛЕС
Жаворонкова Е. К., Зинкович К.Ю
¹ Н ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЦЕНТРОВ В ИЗОБУТИЛАЛЮМОКСАНАХ
Жарков И.В., Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Черняк А.В.,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,

УСТАЛОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВА БИФТАЛАТОВ ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИ(1,4-БУТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА), ЯВЛЯЮШЕГОСЯ ОДНОЙ ИЗ СТАДИЙ СИНТЕЗА МУЛЬТИБЛОЧНЫХ АДАПТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ КОМПОЗИЦИЯ АБС ПЛАСТИКА, НАПОЛНЕННОГО КАПСУЛИРОВАННЫМИ СУБМИКРОННЫМИ ЧАСТИЦАМИ ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЗАЭКВИАТОМНОГО ПО НИКЕЛЮ СПЛАВА ТІ-NI С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ **ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫЙ МОНОЛИТНЫЙ ПРОЗРАЧНЫЙ ПОЛИКАРБОНАТ** НОВАЯ ТРЁХМЕРНАЯ СТРУКТУРА АУКСЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕХАНИЗМА САРРЮСА ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЖАРОПРОЧНЫХ НЕМАГНИТНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ НА РЕФЛЕКТОМЕТРЕ-МАЛОУГЛОВОМ СПЕКТРОМЕТРЕ «ГОРИЗОНТ» ИЯИ РАН Литвин В.С., Бучный Д.А., Столяров А.А., Трунов Д.Н., Аксенов С.Н., Марин В.Н., Поташев С.И., Садыков Р.А. СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ, КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПЛАВОВ РАЗРАБОТКА НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К АНАЛИЗУ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПЛАТИНА (II) – РУБЕАНОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА – СУЛЬФОНОЛ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАСТИФИКАЦИИ И ВСПЕНИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В БЕССВИНЦОВЫХ СЕГНЕТОАКТИВНЫХ КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ НАТРИЯ – КАЛИЯ – КАДМИЯ (АППРОКСИМИРУЮШАЯ МОДЕЛЬ, ЭВОЛЮЦИЯ Р-Е ПЕТЕЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПИСТЕРЕЗИСА) ЭФФЕКТИВНАЯ МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ ВОЗДЕЙСТВИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТОНА

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ ДИССИПАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ

ПОВРЕЖДЕНИЕ СПЛАВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА
Опарина И.Б
СРАВНЕНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРАДИЦИОННЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МДО-ПОКРЫТИЙ
Почес Н.С., Малышев В.Н
ОЦЕНКА БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОДЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ
Романов А.Д., Романова Е.А., Чернышов Е.А
АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЯЗКО-ХРУПКОГО ПЕРЕХОДА ДЛЯ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ
Рябов Д.А., Хлыбов А.А., Кабалдин Ю.Г., Аносов М.С., Шатагин Д.А96
СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХЕНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ, ИЗГИБОМ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ДИСКОВ НА КОЛЬЦЕВОЙ ОПОРЕ
Седегов А.С., Гольцев В.Ю., Григорьев Е.Г., Осинцев А.В., Плотников А.С
ИЗМЕРЕНИЕ ЧИСЛЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКИХ СРЕДАХ
Седенков П.Н., Курьяков В.Н.
МОНИТОРИНГ ОБОРОТНОЙ ВИБРАЦИИ РОТОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ
Скворцов О.Б
ВЕРИФИКАЦИЯ МОДЕЛЕЙ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЛАНИРУЕМЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ
Статников И.Н., Фирсов Г.И
ВЛИЯНИЕ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ЕСТЕСТВЕННОЙ СУШКИ
Степин С.Н., Сучков В.С., Ибрагимов А.А
СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ТОЧНОГО ИЗМЕРЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И ОПТИКО- ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ
Столбоушкина Т.П., Стахеев А.А
ИНТЕНСИВНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ТОКОВЫХ И ИНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ. НОВЫЕ ДАННЫЕ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ
Троицкий О.А., Сташенко В.И., Скворцов О.Б
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ И СПОСОБОВ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ ДВУМАТРИЧНЫХ ШТРИХ-КОДОВ НА СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ
Трошина Е.Ю., Пряхин Е.И
ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ
Филиппова В.П., Жуков О.П., Пименов Е.В., Неумоин К.В., Басов С.В
ОЦЕНИВАНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПО СВОБОДНЫМ КОЛЕБАНИЯМ
Фирсов Г.И
РАЗРАБОТКА ОПЫТНОГО ОБРАЗЦА ЛАЗЕРНОЙ ГОЛОВКИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ И СВЕРЛЕНИЯ ОТВЕРСТИЙ В ДЕТАЛЯХ И УЗЛАХ ГАЗОТУРБИННОГО ДВИГАТЕЛЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ»
Хайруллина Л.Р

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛАХ GAS <sm> ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МАЛЫМИ ДОЗАМИ ГАММА — КВАНТОВ</sm>	
Халыгзаде А.Ш., Мадатов Р.С., Тагиев Т.Б	018
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-РАСЧЕТНЫЙ КОНТРОЛЬ ДЛИНЫ ТРЕЩИНЫ В ТОКОПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛАХ	
Хвостунков К.А., Кийко В.М., Оджаев Р.К., Пиженин Д.Г., Абашкин С.А10	019
ЭФФЕКТИВНАЯ МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ	
Черетаева А.О., Нечаев Ю.С., Александрова Н.М., Шурыгина Н.А., Денисов Е.А10	020
ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОРОЗОСТОЙКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ТРЕНИИ	
Шкалей И.В., Муравьева Т.И., Загорский Д.Л., Щербакова О.О10	021
РАЗРАБОТКА И МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОХЛАЖДАЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ	
Шолом А.В., Тюленев Д.Г., Абрамов А.Н	026
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВ И ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ FE₃O₄/COFE₂O₄ И ИХ ОТДЕЛЬНЫХ КОМПОНЕНТ П ДАННЫМ РЕНТГЕНОДИФРАКЦИОННОГО АНАЛИЗА.	0
Шуленина А.В., Авдеев М.В., Дороватовский П.В., Храмов Е. В., Нагорный А.В.	030
СРАВНЕНИЕ ВЛАДОВ МЕХАНИЗМОВ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-MG	
Яковцева О.А., Кищик А.А., Барков Р.Ю., Михайловская А.В10	031

СЕКЦИЯ І КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ГАЗОВАЯ ЭКСТРУЗИЯ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ AL-MG, УПРОЧНЕННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ GAS EXTRUSION OF COMPOSITES BASED ON ALUMINUM ALLOYS OF THE AL-MG SYSTEM, REINFORCED WITH CARBON NANOSTRUCTURES

Аборкин А.В.¹, Бабин Д.М.¹, Бокарёв Д.В.¹, Бербенцев В.Д.² Aborkin A.V., Babin D.M., Bokaryov D.V., Berbentsev V.D.

¹ Россия, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, aborkin@vlsu.ru

² Россия, Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН

Методы порошковой металлургии, в частности шаровой размол в планетарной мельнице, получили широкое распространение для синтеза композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов, упрочненных многостенными углеродными нанотрубками (МУНТ) [1-4]. При этом консолидацию порошков проводят с использованием различных методов или их комбинаций. Однако, прочность полученных композитов в значительной мере уступает теоретической, что делает актуальным продолжение научного поиска в данном направлении. Повышение механических свойств такого рода композитов возможно, с одной стороны, за счет использования МУНТ-гибридного наполнителя, т.е. МУНТ покрытых наноразмерными металлосодержащими частицами, которые после введения в алюминиевую матрицу выступают в виде межфазного барьерного слоя на границе «матрица-наполнитель», позволяя существенно повысить адгезию углеродных нанотрубок с металлической матрицей и способствуя более эффективному перераспределению нагрузки, что обеспечивает достижение более высокого уровня механических свойств [5, 6]. С другой стороны, за счет подбора методов консолидации, обеспечивающих условия для эффективного межчастичного сращивания. Одним из методов консолидации, отвечающих данному требованию, является газовая экструзия [7]. Отличительная особенность метода газовой экструзии состоит в сочетании преимуществ, характерных для горячего изостатического прессования и классической экструзии, но реализуемых в одну стадию.

Исходная шихтовая смесь представляла собой гранулы диаметром 1-2 мм из алюминиевых сплавов АМг2 и АМг6 с добавлением 0,1 вес. % МУНТ или WC_{1-x}/MУНТ. Синтез МУНТ проводился с использованием технологии MOCVD, на лабораторной установке оригинальной конструкции. Осаждение на поверхность МУНТ наночастиц нестехиометрической фазы карбида вольфрама (WC_{1-x}) проводили по методике [8]. Механическая обработка исходной шихты была проведена в планетарной мельнице [9]. В результате были получены композиционные порошки на основе алюминиевых сплавов, наполненные 0,1 вес.% МУНТ или WC_{1-x}/MУНТ. Средний размер частиц синтезированных порошков составил 40-60 мкм. Результаты фазового анализа порошков, наполненных МУНТ и WC_{1-x}/MУНТ, показывают, что дифрактограммы имеют качественно схожий характер. Фиксируются только дифракционные пики, соответствующие матричному алюминиевому сплаву. Пиков наполнителей не фиксировали, так как концентрация упрочняющих структур ниже разрешающей способности метода. Консолидацию полученного композиционного порошка проводили методом газовой экструзии. Предварительно композиционный порошок капсулировали в оболочку из алюминиевого сплава [10]. Экструзию композиционных материалов на основе АМг6 при 300-360 МПа и 400-460°С. Коэффициент вытяжки, рассчитанный как отношение площадей поперечных сечений капсулы и экструдированного прутка, равен 4.

Результаты фазового анализа объемных композитов показывают, что после газовой экструзии реплик, соответствующих образованию новых фаз, например, Al₄C₃ или Al₂O₃ на дифрактограммах не фиксировали. Однако, как и следовало ожидать, происходит увеличение полуширины дифракционных пиков, что свидетельствует о росте размера кристаллитов при тепловом воздействии в ходе газовой экструзии. Механические испытания на растяжения показывают, что объемные композиты имеют высокую прочность. Так, например, временное сопротивление разрушению композитов на основе AMr2, упрочненных MУНТ составило

470 МПа, в то время как использование добавки WC_{1-x}/MУНТ привело к росту данного параметра до 600 МПа. Для композитов на основе алюминиевого сплава AMr6 временное сопротивление разрушению составило 563 и 788 МПа при упрочнении MУНТ и WC_{1-x}/MУНТ соответственно. Таким образом, учитывая идентичность условий синтеза и последующей консолидации порошков, представленные данные однозначно свидетельствует о положительном влиянии керамического покрытия на поверхности MУНТ на физико-механические свойства синтезированных композитов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ в рамках научного проекта №18-79-10227

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Yu Z., Tan Z., Xu R., Ji G., Fan G., Xiong D.-B., Guo Q., Li Z., Zhang D. Enhanced load transfer by designing mechanical interfacial bonding in carbon nanotube reinforced aluminum composites // Carbon, 2019, V. 146. P. 155–161.
- 2. Stein J., Lenczowski B., Frety N., Anglaret E. Mechanical reinforcement of a high-performance aluminium alloy AA5083 with homogeneously dispersed multi-walled carbon nanotubes // Carbon, 2012, V. 50. P. 2264–2272.
- 3. Khodabakhshi F., Gerlich A.P., Švec P. Reactive friction-stir processing of an AI-Mg alloy with introducing multi-walled carbon nano-tubes: Microstructural characteristics and mechanical properties// Materials Characterization, 2017, V. 131. P. 359–373.
- 4. Kallip K., Leparoux M., AlOgab K.A., Clerc S., Deguilhem G., Arroyo Y., Kwon H. Investigation of different carbon nanotube reinforcements for fabricating bulk AIMg5 matrix nanocomposites // Journal of Alloys and Compounds, 2015, V. 646. P. 710–718.
- 5. Zhang X., Li S., Pan B., Pan D., Liu L., Hou X., Chu M., Kondoh K., Zhao M. Regulation of interface between carbon nanotubes-aluminum and its strengthening effect in CNTs reinforced aluminum matrix nanocomposites // Carbon, 2019, V. 155. P. 686–696.
- 6. Аборкин А.В., Бабин Д.М., Залеснов А.И., Объедков А.М., Кремлев К.В., Алымов М.И. Изменение механических свойств порошковых алюмоматричных композитов, модифицированных микродобавками гибридных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок при их декорировании наночастицами карбида титана // ДАН. 2019. Т. 488. № 1. С. 40–43.
- 7. Ваганов В.Е., Аборкин А.В., Алымов М.И., Бербенцев В.Д. Современное состояние и перспективы развития высокотемпературной газовой экструзии для получения прутков тонкого сечения труднодеформируемых сплавов, в том числе в наноструктурированном состоянии // Металлы, 2015, №5. С. 67–74.
- Кремлев К.В., Объедков А.М., Семенов Н.М., Каверин Б.С., Кетков С.Ю., Вилков И.В., Андреев П.В., Гусев С.А., Аборкин А.В. Синтез гибридных материалов на основе многостенных углеродных нанотрубок, декорированных нанопокрытиями WC_{1-х} различной морфологии // Письма ЖТФ, 2019, Т. 45, В. 7. С. 41– 44.
- 9. Аборкин А.В., Хорьков К.С., Объедков А.М., Кремлев К.В., Изобелло А.Ю., Волочко А.Т., Алымов М.И. Эволюция многостенных углеродных нанотрубок и гибридных наноструктур на их основе в процессе получения алюмоматричных композиционных материалов // Письма ЖТФ, 2019, Т. 45, В. 2. С. 22–25.
- Бербенцев В.Д., Бугаков В.И., Ваганов В.Е., Алымов М.И., Аборкин А.В. Особенности пластического деформирования методом высокотемпературной газовой экструзии композиционной системы «пластичная матрица - твердое включение» // Металлы, 2016, №6. С. 90—94.
КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЫ COMPOSITE MATERIAL BASED ON ALUMINUM MATRIX

Абрамов К.А.¹, Шолом В.Ю.² Abramov K.A., Sholom V.YU. ¹ Россия, ФГБОУ ВО «УГАТУ», kirill0407@gmail.com

² Россия, "Хозрасчетный творческий центр Уфимского Авиационного Института", sholom@rosoil.

Сегодня композиционные материалы играют большую роль в промышленности. Такие материалы обладают более высокими характеристиками: прочность, износостойкость, теплопроводность, пластичность и др. по сравнению с обычными материалами.

Композиционные материалы можно классифицировать по виду армирующих элементов: волокна, хлопья, частицы, разветвленные структуры (или скелетные) и ламинарные частицы и по типу матрицы: полимерная, керамическая и металлическая.

Задачи

Для достижения поставленной цели необходимо:

- Произвести выбор алюминиевого сплава
- Изучить и освоить технологию литья
- Изготовить материалы и оснастку
- Произвести лабораторные образцы
- Произвести анализ структуры и определить прочность на растяжение

Сделать выводы о полученных результатах

Выбор алюминиевого сплава

Среди всех алюминиевых сплавов, подходящим для наших требований являются сплавы системы AI-Si (силумины), благодаря хорошим литейным свойствам, высокой теплопроводностью, коррозионной стойкостью и технологичностью при литье, благодаря таким свойствам, данные сплавы применяют в промышленности для изготовления деталей для автомобиле- и авиастроения.

Для данной работы был взят сплав AK12M2 — литейный, эвтектический сплав, обладает наиболее высокими литейными свойствами по сравнению с другими сплавами этой категории.

Fe	Si	Mn	Ni	Ti	AI	Cu	Pb	Mg	Zn	Sn	Примеси
0,6-1	11-13	До 0,5	До 0,3	До 0,2	81,55-	1,8-2,5	До	До 0,2	До 0,8	До 0,1	Всего
					86,6		0,15				2,2

Таблица 1. Химический состав в % для АК12М2 по ГОСТ 1583-93

Далее в работе для достижения лучшего качества отливок был изменен сплав на АК12пч, обладающий повышенной чистотой, отсутствием 2% меди, лучшей смачиваемостью.

Fe	Si	Mn	Ti	AI	Cu	Са	Zn
До 0,35	10-13	до 0,08	до 0,08	86,33-90	До 0,02	До 0,08	До 0,06

Таблица 2. Химический состав в % для АК12пч по ГОСТ 1583-93

Технология литья

Для изготовления отливок мы использовали литье по выплавляемым моделям. При такой технологии сначала необходимо изготовить модель будущей отливки из воска (восковка). Далее произвести гипсовую форму, путем заливки литейного гипса в опоку с восковкой и «запечь» гипс для подготовки его к заливке металла.

Замешивание гипса с водой и его заливку в опоку производили в специальной предназначенной для этого установке, которая позволяет создавать вакуум и вибрацию в камерах с гипсом для дегазации гипса и получения более мелкодисперсной структуры.

Запекание производили в муфельной печи с поворотным столом Yasui RBF, которая обеспечивает равномерный прогрев опок. Также возможно задание пошаговой программы нагрева, что позволяет правильно запечь гипс и выжечь воск. Программа представлена на рисунке 1.



Рис. 1 Программа выплавки воска и отжига гипсовой формы

Литье производили при помощи литьевой машины INDUTHERM VC-400. Такая машина позволяет обеспечить вакуумную среду в зоне заливки металла, также создать избыточное давление в зоне над заливаемым металлом. Заливка металла происходит гравитационным методом, в гипсовую форму.

Материалы и оснастка

Первые литниковые системы представляли собой отливку с вертикально расположенным литником и воронкой (Рис. 2)



Рис. 2 Первые литниковые системы

Такие литниковые системы не обеспечивали достаточного качества отливок. Далее дополнительно были изучены методики литья и применены изменения в конструкции: были добавлены питатели, шлакоуловитель и прибыль с литником для выхода воздуха (Рис. 3).



Рис. З Эскиз литниковой системы

1 — отливка; 2 — литник; 3 — литниковая воронка; 4 — шлакоуловитель; 5 — прибыль; 6 — питатели; 7 — литник для выхода воздуха

Отливку выбрали размерами 25х25х120 мм. такие размеры наиболее удобны для дальнейшей нарезки и изготовления образов для испытаний, в нашем случае. Второй верхний питатель необходим для предотвращения разрушения восковки при заливке опоки гипсом. За счет прибыли и примыкающего литника обеспечиваем выхода воздуха. Шлакоуловитель позволяет задерживать шлак, попавший из литниковой воронки, и облегчать подвод расплава к отливке.

Такую литниковую систему изготавливали при помощи разборной формы из оргстекла, которая позволяла получить восковку с хорошей чистотой поверхности (Рис. 4).



Рис. 4 Форма из оргстекла залитая воском

Остальные части литниковой системы изготавливали заливкой воска в разборную форму из эпоксидной смолы.

Форму из эпоксидной смолы изготавливали при помощи модели из пластилина, разделив ее на 2 половинки и поочередно заливая смолой (Рис. 5).



Рис. 5 Процесс изготовления формы из эпоксидной смолы 1,2 — половинки литниковой системы; 3 — разделитель; 4 — стенки

После изготовления всех частей из воска, заменяли восковку отливки изготовленную из оргстекла, собирали опоку, заливали гипсом, запекали и производили заливку металла.

После нескольких заливок металла, выявили характерные дефекты на отливке со стороны литника, обусловленных остатком воздуха, который не выходит из-за встречи потоков (Рис. 6).



Рис. 6 Схема потоков заливки металла в литниковой системе

Далее было принято решение изменить литниковую систему. Т.к. отливку в форме параллелепипеда необходимо нарезать на образцы, поверхность которых необходимо обрабатывать, было принято решение изготавливать сразу пластины, которые необходимо будет только механически обработать. Новая схема литниковой системы представлена на рисунке 7.



Рис. 7 Эскиз литниковой системы с пластинками

1 — отливки пластинок; 2 — литниковая воронка; 3 — литник; 4 — литники пластинок; 5 — литники для выхода воздуха

Далее изготовили восковки, опоки и произвели заливку металла (Рис. 8). Но хорошо заливается только самая дальняя пластинка от центрального литника.



Рис. 8 Восковки и отливки схемы с пластинками

Для устранения плохой заливки решили внести изменения в литниковую систему: от центрального литника с четырех сторон расположить по одной пластики с тремя литниками (Рис. 9).



Рис. 9 Литниковая система с четырьмя пластинками

После этого также изготовили восковку, опоку и отливки из чистого алюминия и алюминия армированного стальной сеткой 12Х18Н10Т с размером ячейки 2х2 мм., диаметром 0,4 мм. по ГОСТ 3826-82. Далее приступили к изготовлению образцов.

Лабораторные образцы

Лабораторные образцы изготовили согласно ГОСТ 1497-84. Чертеж образцов для разрыва представлен на рисунке 10. Образцы изготавливали на фрезерном станке.



Рис. 10 Чертеж образца для испытаний на растяжение по ГОСТ 1497-84



Рис. 11 Фото образцов для испытаний

Анализ структуры и испытания на растяжение материала

Для изучения структуры были изготовлены образцы прямоугольной формы. Поверхности были выровнены фрезой, затем наждачной бумагой и отшлифованы на шлифовальном станке. Далее образцы протравили в 5% растворе NaOH в течении 5 минут. После этого провели съемку поверхности.



Рис. 12 Фото X300 поверхности образцов после шлифовки и травления в 5% растворе NaOH в течении 5 минут

а – армированный стальными волокнами; б – без армирования

Кругами обозначены стальные волокна

Для анализа полученной структуры, сравним со справочными данными.



Рис. 13 Силумин, Х200

а - до модифицирования грубоигольчатая эвтектика (AI-Si) и первичные выделения кремния; б— после модифицирования (62,5% NaCI + 25% NaF+12,5%; 2% от массы) мелкозернистая эвтектика (AI-Si) и дендриты твердого растворов кремния и других элементов в алюминии

По результатам снимков можно сделать вывод, что структура получилась с большим содержанием дендритов α – твердого раствора и эвтектики (α+Si) в виде игольчатого строения (темные области), светлые

области — алюминий. Такая структура обусловлена невысокими механическими свойствами, особенно низкой пластичностью. Наша структура соответствует справочным.

Для определения механических характеристик испытания проводили согласно ГОСТ 1497-84, на разрывной машине ИР 5047-50. (Рис. 14). Результаты представлены в таблице 3.



Рис. 14 Образцы после испытаний



Рис. 15 Графики разрывов образцов 25-29

Таблица З. Таблі	ица с результатами ис	спытаний
------------------	-----------------------	----------

Марка	Номер плавки	Маркировка	Начальная расчетная длина I _{o,} мм	Конечная расчетная длина I _к мм	Максимальное усилие Р _{тах} , Н	Временное сопротивление σ _в , Η/мм²	Относительное удлинение б, %
АК12пч	25	Чистый литой	25	26,680	3585	98,97	6,72
АК12пч	26	Чистый литой	25	27,184	3973	107,34	8,74
АК12пч	27	Сетка 1 слой	25	26,281	1807	52,85	5,12
АК12пч	28	Сетка 1 слой	25	27,079	2283	70,83	8,32
АК12пч	29	Сетка 1 слой	25	27,079	2699	73,41	8,32
		Ха	рактеристики і	материала по ГС)CT 1583-93		
AK12	-	Модифици рование	-	-	-	147	4,0

По результатам испытаний видно, что полученные данные отличаются от ГОСТа. Временное сопротивление ниже в среднем в полтора раза, относительное удлинение больше примерно в 2 раза, это все связано с тем, что

в ГОСТе указаны данные для модифицированного сплава. Более низкие результаты с сеткой обусловлены меньшим сечением алюминия за счет наличия проволоки, также отсутствием адгезии между волокнами и матрицы.

На рисунке 15 приведены графики разрывов для образцов 25 - 29 с самыми высоким сопротивлением на разрыв. По этим графикам видно, что армированный образец разрушается в 2 этапа: сначала матрица, потом стальные волокна. Это доказывает отсутствие адгезии между средами в материале. Также была испытана на разрыв отдельно сама стальная проволока, данные соответствуют ГОСТу.

Название	Временное сопротивление разрыву, МПа
Испытание 12Х18Н10Т	753
12Х18Н10Т по ГОСТ 18143-72	540-880

Таблица 4. Рез	ультаты испытаний про	волоки 12Х18Н101

Выводы

В результате проделанной работы окончательных результатов не получено. Основными проблемой в создании композитного материала стало отсутствие адгезии между матрицей и армирующими волокнами. Также не удалось получить справочных данных для «чистого» материала. Эти проблемы можно решить:

- Модифицированием сплава (матрицы)
- Обработка поверхности армирующих компонентов (например с помощью покрытия SiO₂)

Применением других компонентов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- ГОСТ 1583—93. Сплавы алюминиевые литейные. Технические условия: утвержден и введен в действие Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации протокол N 4 от 21 октября 1993 г. – URL: http://docs.cntd.ru/document/gost-1583-93 (дата обращения: 01.04.2020). –Текст: электронный
- ГОСТ 3826—82. Сетки проволочные тканые с квадратными ячейками. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3): утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 29.09.82 N 3839. – URL: http://docs.cntd.ru/document/1200003874 (дата обращения: 01.04.2020). – Текст: электронный
- ГОСТ 1497—84. Металлы. Методы испытаний на растяжение (с Изменениями N 1, 2, 3): утвержден и введен в действие постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 16.07.84 N 2515. – URL: http://docs.cntd.ru/document/gost-1497-84 (дата обращения: 01.04.2020). – Текст: электронный
- ГОСТ 18143—72. Проволока из высоколегированной коррозионностойкой и жаростойкой стали. Технические условия (с Изменениями N 2-6): утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета стандартов Совета Министров СССР от 28.09.72 N 1804. – URL: http://docs.cntd.ru/document/gost-18143-72 (дата обращения: 01.04.2020). – Текст: электронный
- 5. Мохамед, И. А. Исследование и разработка композиционных материалов на основе алюминия для применения в транспортном машиностроении / И. А. Мохамед // Металловедение и термическая обработка металлов и сплавов. 2018. С. 4—29
- 6. Казанцев, С. П. Дефекты отливок при литье по выплавляемым моделям / С. П. Казанцев, Е. Л. Фурман // Институт материаловедения и металлургии. — 2019. — С. 10—34
- 7. Литейные сплавы алюминий-кремний: сайт. URL: http://www. https://aluminium-guide.com/ (дата обращения: 01.04.2020). Текст: электронный.

СТАДИЙНОСТЬ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО РАСПАДА МАРТЕНСИТА СРЕДНЕУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ THE STAGES OF LOW-TEMPERATURE DECOMPOSITION OF MARTENSITE IN MEDIUM-CARBON STEEL

Алексеев А.А.

Alekseev A.A.

Россия, Тульский государственный университет, ant.suv-tula@mail.ru

Цель работы — исследование кинетики низкотемпературного распада мартенсита закаленной среднеуглеродистой стали.

Объектом экспериментального исследования являлась конструкционная сталь 40Х. Термическую обработку проводили по режиму: температура нагрева под закалку — 860 °C, охлаждение в 10 %-ом водном растворе NaCl и длительного вылеживания при комнатной температуре ($\tau > 6$ лет). Для исследования параметров кристаллической решетки проводили рентгеноструктурный анализ на установке ДРОН—2.0 с использованием Со К_{*a*}-излучения, в режиме непрерывной съемки дифракционных максимумов.



Рис. 1 Зависимость изменения степени тетрагональности от времени вылеживания

Распад мартенсита в свежезакаленных образцах происходит в два этапа (рисунок 1). В работе [1] нейтронографическим методом установлено, что первый этап распада мартенсита включает в себя две последовательные стадии. Первая стадия (продолжительностью 2 ч) преимущественно связана с сегрегацией углерода на дефектах решетки мартенсита (в большей степени на дислокациях), поскольку энергия связи атомов углерода со структурными несовершенствами достаточно высокая (0,41 эв/атом).

Следующая стадия интенсивного распада на первом этапе связана с двухфазным распадом мартенсита. С увеличением продолжительности вылеживания степень тетрагональности *α*-мартенсита уменьшается, а *ж*-мартенсита практически не изменяется. При этом количество обедненного *ж*-мартенсита в процессе распада увеличивается за счет уменьшения количества исходного *α*-мартенсита. Завершение этого процесса совпадает по времени с окончанием первого этапа распада и характеризуется одинаковым значением степени тетрагональности для *α*- и *ж*-мартенситов. Уменьшение содержания углерода в решетке мартенсита за время первой стадии, определенное по данным изменения степени тетрагональности, составило около 0,05 %, второй стадии – ~0,15 %.

С использованием метода Вильямсона-Холла [2] определи значения относительных микродеформаций в ходе вылеживания (рис. 2). Видно, что происходит уменьшение микроискажений в ходе вылеживания до определенного значения, после достижения которого дальнейшего его изменения не наблюдается.



Рис. 2 Зависимость относительной величины микродеформаций от времени вылеживания

Определение значений плотности дислокаций производили по формуле [3]: $\beta = \frac{\pi \rho M^2 b^2}{2}$ (где M –

константа, зависящая от эффективного радиуса обрезания дислокаций; *b* — вектор Бюргерса, см). В процессе вылеживания на стадии сегрегации углерода на дислокациях происходит изменение плотности дислокаций от 1,8·10¹¹ до 1,6·10¹¹ см⁻². На стадии двухфазного распада плотность дислокаций практически не изменяется, вследствие закрепления дислокаций атомами углерода, что согласуется с литературными данными.

В ходе рентгеноструктурного анализа установлено, что после окончания стадии двухфазного распада на втором этапе дальнейший распад мартенсита при комнатной температуре и выдержках до 20000 ч протекает крайне медленно — стадия первого метастабильного равновесия. Эта стадия связана с наступлением относительного равновесия между дисперсными частицами промежуточного карбида и окружающим их пересыщенным твердым раствором.

Последующее снижение степени тетрагональности при увеличении продолжительности выдержки связано с однофазным распадом мартенсита (до 40000 ч). На этой стадии происходит дальнейшее обеднение пересыщенного твердого раствора и увеличение среднего размера карбидных частиц из-за уменьшения упругой энергии, вследствие релаксации микронапряжений. После стадии однофазного распада значения степени тетрагональности практически не изменяются (в течение 20000 ч), что связано с наступлением стадии завершающего метастабильного равновесия.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Alekseev A.A., Grinberg E.M., Sheverev S.G. Neutron diffraction study of the kinetics of low-temperature martensite decomposition in medium-carbon steel // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2016. Vol. 10, Issue 5, pp. 989-991.
- 2. Lucks I., Lamparter P., Mittemeijer E.J. An evaluation of methods of diffraction-line broadening analysis applied to ball-milled molybdenum, J. Appl. Cryst. 37, 2004, p. 300.
- 3. Takebayashi S., Kunieda T., Yoshinaga N., Ushioda K., Ogata S. Comparison of the dislocation density in martensitic steels evaluated by some X-ray diffraction methods // ISIJ Int. 50 (6). 2010, pp. 875-882.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КОНСТРУКЦИЯХ НА ОСНОВЕ ТРИЖДЫ ПЕРИОДИЧЕСКИХ ПОВЕРХНОСТЕЙ МЕТОДОМ КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ STUDY OF THE DISTRIBUTION OF MECHANICAL STRESSES IN STRUCTURES BASED ON TRIPLY PERIODIC SURFACES BY COMPUTER SIMULATION

Арсентьев М.Ю.¹, Балабанов С.В.¹, Сычев М.М.^{1,2} Arsentev M.Yu., Balabanov S.V., Sychov M.M.

¹ Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, ars21031960@gmail.com ² Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), ars21031960@gmail.com

Природа развивалась миллионы лет, создавая замечательные поверхности и формы. Вдохновленные природой математические поверхности, основанные на уравнениях, создавались на протяжении многих веков. Практическое использование данных форм и поверхностей, веками ограничивалось областью математики и моделирования, из-за ограничений, свойственным традиционным методам производства, экономической эффективности и практической осуществимости [1,2].

Последние разработки в области 3D-печати и CAE дают возможность изготовить прототипы конструкций с использованием данных сложных форм и, следовательно, возобновить интерес к исследованиям в данной области [3]. CAE — общее название для программ и программных пакетов, предназначенных для решения различных инженерных задач: расчётов, анализа и симуляции физических процессов [3]. В данной статье, с использованием данных о кристаллической структуре каркасов цеолитов, доступных в кристаллографической базе данных IZA (International Zeolite Association (IZA-SC)) [4,5], программных пактов VMD [6] и COMSOL [7] получен ряд новых математических поверхностей. Поверхности данного типа основанны на топологиях кристаллических веществ, встречающихся в природе.

Построение поверхностей производилось путем построения поверхности в программном пакете VMD (метод «QuickSurf») для структуры материала (файл в формате pdb). Protein Data Bank (PDB) — текстовый формат файла, используемый для описания трехмерных структур молекул, хранящихся в Protein Data Bank. Далее производился экспорт полученной поверхности в формате STL, исправления ошибок сетки в программном пакете Meshmixer, построение модели конструкционного материала и расчет распределения напряжений в программном пакете Comsol.

Метод «QuickSurf» позволяет рассчитывать изоповерхность, на основе карты распределения объемной Гауссовой плотности, построенной для атомов или частиц в окрестности каждой точки, принадлежащей кристаллической решетке

$$\rho(\vec{r}; \vec{r_1}, \vec{r_2}, \dots, \vec{r_N}) = \sum_{i=1}^{N} e^{\frac{-|\vec{r} - \vec{r_i}|^2}{2\alpha^2}}$$

где объемная Гауссова плотность *ρ* рассчитывается в точке *r* путем суммирования по всем *N* атомам. Каждый атом с индексом *i*, расположенный в позиции *r*_{*i*}, обладает связанным весовым коэффициентом *α*. Данный весовой коэффициент определяется путем умножения радиуса атома на определяемые пользователем весовые и масштабные коэффициенты, обеспечивающие визуализацию с соответствующим уровнем детализации.

В данной работе в качестве примера нами использовалась кристаллическая структура цеолита с каркасом типа MTN, доступная в кристаллографической базе данных IZA (International Zeolite Association (IZA-SC)) [4,5] (Рис. 1). Однако всего для структур цеолитов существуют 241 тип каркасов, кроме того в программном пакете VMD изменением параметров при построении поверхности можно также изменять внешний вид поверхности.

На Рис. 2 представлен внешний вид периодической поверхности, полученной с использованием методики, представленной нами в данной работе. Поверхность была построена для кристаллической структуры цеолита с каркасом типа MTN (Рис. 1). Из анализа внешнего вида поверхности можно отметить несколько свойств: гладкость, непрерывность, замкнутость. Материал с данной топологией может выступать аналогом сотовых, ячеистых материалов, пен и материалов с трижды периодической поверхностью минимальной энергии.



Рис.1 Кристаллическая структура цеолита с каркасом типа МТИ.



Рис.2 Внешний вид поверхности, построенной с использованием кристаллической структуры цеолита с каркасом типа MTN.

В результате работы на примере кристаллической структуры цеолита с каркасом типа MTN построена трижды периодическая гладкая и непрерывная поверхность. Результаты работы могут быть использованы для создания новых конструкционных материалов на основе природоподобных поверхностей новой топологией, в частности, для строительной отрасли, авиастроения, акустических, звукопоглощающих применений, биоимплантов и носителей катализаторов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №20-73-10171).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Schwarz H.A., Gesammelte Mathematische Abhandlungen, Springer, Berlin, 1933.
- 2. Han L., Che S., An Overview of Materials with Triply Periodic Minimal Surfaces and Related Geometry: From Biological Structures to Self-Assembled Systems // Adv. Mater., 2018, vol. 30. no. 17. pp. 0935-9648.
- 3. Yan Q., Dong H., Su J., Han J., Song B., Wei Q., Shi Y., A review of 3D printing technology for medical applications // Engineering, 2018, vol. 4. no. 5. pp. 729-742.
- 4. Meier W.M., Olson D.H., Baerlocher Ch., Atlas of Zeolite Framework Types, 4th revised ed.; Elsevier: London, 1996.

- 5. Treacy M.M.J., Higgins J.B., Collection of Simulated XRD Powder Diffraction Patterns for Zeolites, 3rd revised ed.; Elsevier: London, 1996.
- 6. Humphrey W., Dalke A., Schulten K., VMD Visual Molecular Dynamics // J. Molec. Graphics, 1996, vol. 14. no. 1. pp. 33-38.
- 7. https://www.comsol.ru.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В ОПЫТАХ IN VIVO ОБРАЗЦОВ СПЛАВА TI-29NB-13TA-4.6ZR IN VIVO STUDY OF THE BIOLOGICAL PROPERTIES OF THE TI-29NB-13TA-4.6ZR ALLOY

Баикин А.С.¹, Севостьянова Т.М.², Морозова Я.А.¹, Березина Н.В¹., Сергиенко К.В.¹, Конушкин С.В.¹, Колмаков А.Г.¹ Baikin A.S., Sevostyanova T.M., Morozova Ya.A., Berezina N.V., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kolmakov A.G. ¹Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук, e-mail: baikinas@mail.ru ²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский национальный исследовательский медицинский университет имени Н.И. Пирогова» Министерства здравоохранения Российской Федерации

Проблемы существующих материалов (группа сплавов на основе Co-Cr (Co-Cr-Mo, Co-Ni-Cr-Mo, Co-Cr-Ni-W, Co-Ni-Cr-Mo-W-Fe), титан, Ti-6AI-4V, Ti — 15Mo — 5Zr — 3AI; Ti-5AI-2,5Fe; Ti-6AI-17Nb и др.) для изготовления эндопротезов тазобедренного сустава остаются нерешенными. Ни один материал не сумел собрать в себе комплекс свойств, требуемый для данных материалов: высокие прочностные свойства, коррозионная и усталостная сопротивляемость, приемлемая реакция организма или полное ее отсутствие. Основной проблемой является недостаточная биосовместимость [1-2]. Содержание токсичных элементов (никель, ванадий, алюминий и др.) в сплавах приводит к неврологическим нарушениям, аллергическим реакциям и другим послеоперационным осложнениям. При этом сплавы, не содержащие их, обладают недостаточными механическими свойствами. Решением могут быть бета титановые сплавы, обладающие коррозионной стойкостью, высокими прочностными и усталостными характеристиками в сочетании с низким модулем упругости, соответствующему поведению живых тканей. Использование нетоксичных элементов (тантал, цирконий, ниобий) в роли бета стабилизаторов титана может привести к созданию сплава, отвечающего всем требованиям, предъявляемым к материалам для эндопротезов. Однако процесс интеграции в человеческом организме при взаимодействии с внутренней средой может быть очень тяжелым и длительным [3].

Целью данного научного исследования являлось изучение биологических свойств in vivo разработанного бета титанового сплава Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr.

Для проведения морфологических исследований образцы тканей экспериментальных животных после имплантации образцов изучаемого сплава помещали в фиксатор «Mirsky's Fixative» (National Diagnostics, CША) в течение 24 часов при температуре +4 °C, при этом объём фиксатора в 10-20 раз превышал объём фиксируемой ткани. После этого образцы промывались в проточной воде в течение 12 часов, а затем промывались в смеси PBS-спирт (1:1). Далее ткани дегидратировались путём проводки через водные растворы спиртов восходящей концентрации: 70%, 80%, 96% и 100%. После этого ткани последовательно проводились через ксилол-этанол (1:1) и 100% ксилол в термостате при 37 °C. В каждом из растворов образцы выдерживались дважды по 60 минут. В качестве гидрофобного уплотнителя использовали парафин, для чего ткани сначала выдерживались по 60 минут в смеси ксилол-парафин (1:1), затем дважды в чистом расплавленном парафине в термостате при температуре 56 °C. Полученные парафиновые блоки оставляли остывать и затвердевать на ночь.

Изготовление парафиновых срезов толщиной 3-5 мкм осуществлялось на микротоме «Thermo Scientific Microm HM 325» (Германия). Срезы помещали на предметные стёкла с адгезивным покрытием HistoBond («Marienfeld Laboratory Glassware», Германия), расправляли на термостолике OTS 40 («SMT», Германия) при t = 42 °C и просушивали в термостате при t = 37 °C в течение 3 часов либо при комнатной температуре в течении 12 часов.

Для гистологического окрашивания проводили депарафинирование срезов на предметных стеклах путем последовательного проведения через батарею ксилола и спиртов убывающей концентрации (100%, 96%, 70%) по 1-2 минуты в каждом. Серии срезов окрашивали гематоксилин-эозином (VITROSTAIN «Biovitrum», Россия) согласно протоколу производителя. После окраски стекла промывали в проточной и дистиллированной воде, затем препараты регидрировали и просветляли через быструю батарею спиртов восходящей концентрации и ксилола. Заключенные в смолу Histofluid («Marienfeld Laboratory Glassware», Германия) препараты накрывали покровными стеклами («Marienfeld Laboratory Glassware»).

Микроскопический анализ срезов проводили на световом микроскопе Leica DM 6000, фотографии получали с помощью цифровой камеры для микроскопии Leica DFC 490.

Изученные образцы тканей после имплантации образцов изучаемого сплава показали отсутствие следов воспаления или некроза тканей. Воспалений, отеков и геморрагий у животных так же не отмечалось.

Таким образом, первичные исследования биосовместимости in vivo показывают перспективность дальнейшего исследования сплава TI-29NB-13TA-4.6ZR.

Работа выполнена при поддержке Совета по грантам Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых и по государственной поддержке ведущих научных школ Российской Федерации (Заявка № СП-1037.2019.4)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- M.A. Sevostyanov, A.S. Baikin, K.V. Sergienko, L.A. Shatova, A.A. Kirsankin, I.V. Baymler, A.V. Shkirin, S.V. Gudkov Biodegradable stent coatings on the basis of PLGA polymers of different molecular mass, sustaining a steady release of the thrombolityc enzyme streptokinase // Reactive and Functional Polymers 150 (2020) 104550 DOI: 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104550
- M.J. Tan, Syed Fida Hassan, Toshikazu Akahori, Mitsuo Niinomi Formability of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr Biomaterial at High Temperatures // Key Engineering Materials June 2010, 443:620-625 DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.443.620
- M.A. Kaplan, K.V. Sergienko, A.A. Kolmakova, S.V. Konushkin, A.S. Baikin, A.G. Kolmakov, M.A. Sevostyanov, A.V. Kulikov, V.E. Ivanov, K.N. Belosludtsev, S.S. Antipov, M.Yu. Volkov, N.N. Shusharina, E.V. Karaduleva, V.A. Kozlov, A.V. Simakin, S.V. Gudkov Development of a Biocompatible PLGA Polymers Capable to Release Thrombolytic Enzyme Prourokinase // JOURNAL OF BIOMATERIALS SCIENCE, POLYMER EDITION 31(33):1-11 doi: 10.1080/09205063.2020.1760699

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И КРИСТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ТЕКСТУРЫ СПЛАВА ВТ25У ПОСЛЕ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКИ И ОТЖИГА STUDY OF MICROSTRUCTURE AND CRYSTALLOGRAPHIC TEXTURE OF HOT ROLLED AND ANNEALED VT25U ALLOY

Блохина А.В.², Якушева Т.В.¹ Blokhina A.V., Yakusheva T.V. ¹Россия, АО ГосНИИП, tatayakusheva@mail.ru ² Россия, ФГБУ НТИМИ, anna.v.blokhina@amail.com

Сплав ВТ25У (Ti-6,5AI-3,8Mo-3,8Zr-2,0Sn-0,6W-0,3Si) является сложнолегируемым (α+β)-сплавом, который используется при производстве дисков и закрытых центробежных колес, а также опор авиационных двигателей. Данный сплав применяется до температуры 550 °C.

Как и β-сплавы, (α+β)-сплавы упрочняются термической обработкой, совмещающей закалку и старение. В большинстве промышленных сплавов данного типа преобладает α-фаза. Количество β-фазы зависит от общей степени легированности сплава β-стабилизаторами. Эффект упрочнения (α+β)-сплавов прямо связан с количеством β-фазы. В результате закалки фиксируются высокотемпературные α- и β-фазы. При старении происходит перераспределение легирующих элементов между этими фазами, меняется их относительное количество и, главное, происходит распад метастабильной β-фазы.

В данной работе были исследованы выплавленные образцы-слитки перспективного титанового сплава ВТ25У, которые подвергались горячей деформации и отжигу с последующей термообработкой. В таблице 1 приведено описание исследованных образцов.

Подготовка образцов заключалась в удалении окисленного слоя шлифованием и последующего стравливания нагартованного слоя в смеси кислот 45% HNO₃+45% H₂O+10% HF.

Номер	(Οδηρδοτικο	Наличие линий бета-	Текстура
образца	Сплав	Обработка	фазы	
				{11.0}<10.0> (поверхность)
2.0		горячая прокатка	(200) и (110)	(0001)±50°НН-ПН
				(0001)±20°НН-НП
21	DIZOY	отжиг 925 °С – 15	(200) и (110)	(0001)±20°НН-НП (0001)±50°НН-
Z.1		минут		ПН
2.2		отжиг 995 °С – 15 минут	(200) и (110)	текстура β-фазы

Таблица 1.	Описание	исследованных	образцов
------------	----------	---------------	----------

Рассмотрим образец сплава BT25У, полученный только горячей прокаткой (α+β)-области. Дифракционный спектр данного образца представлен на рисунке 1. По результатам исследования проводился расчет параметра решетки и изменения полуширины линий (рисунок 2). В сплаве BT25 присутствует β фаза, поэтому параметр решетки рассчитан и для нее. А также рассчитано количество фаз присутствующих в образце. На рисунке 3 представлены ППФ.



Рис. 1 Изменение дифракционного спектра при удалении от поверхности листа № 2.0 из сплава ВТ25У (расстояние указано вблизи соответствующего спектра в мкм).



Рис. 2 Зависимость параметра решетки и полуширины линий от расстояния от поверхности. Образец 2.0, где а) параметр а α-Ti, б) параметр с α-Ti, в) полуширина линии α-Ti (1124), г) параметра а β-Ti, д) полуширина линии β-Ti (200), е) фазовый состав (– α-Ti, – β-Ti).



Рис. З Изменение текстуры горячекатаного листа № 2.0. ППФ (0001), {1120}.

Далее на рисунках 4-6 представлены результаты исследования для образца 2.1, отожженного в (α + β)области при температуре 925 °C.



Рис. 4 Изменение дифракционного спектра при удалении от поверхности листа № 2.1 из сплава ВТ25У (расстояние указано вблизи соответствующего спектра в мкм).



Рис. 5 Зависимость параметра решетки и полуширины линий от расстояния от поверхности: Образец 2.1, где а) изменение параметра а α-Ti, б) изменение параметра с α-Ti, в) изменение полуширины линии α-Ti (1124), г) изменение параметра а для β-Ti, д) изменение полуширины линии для β-Ti(200), е) фазовый состав (– α-Ti, – β-Ti).



Рис. 6 Изменение текстуры оттоженого листа № 2.1. ППФ (0001), {1120}.

На рисунках 7-9 представлены данные, полученные для образца отожженного в β -области.



Рис.7 Изменение дифракционного спектра при удалении от поверхности листа № 2.2 из сплава ВТ25У (расстояние указано вблизи соответствующего спектра в мкм).



Рис.8 Зависимость параметра решетки и полуширины линий от расстояния от поверхности: Образец 2.2, где а) изменение параметра а α-Ti, б) изменение параметра с α-Ti, в) изменение полуширины линии α-Ti (1124), г) изменение параметра а для в-Ti, д) изменение полуширины линии для в-Ti(200), е) фазовый состав (– α-Ti, – в-Ti).



Рис.9 Изменение текстуры оттоженого листа № 2.2. ППФ (0001), {1120}.

Сплав BT25У изначально_прокатывался при температуре выше 930°С. Согласно результатам, представленным на рис. 3, на поверхности формируется предсказываемая текстура β-фазы. Это возможно, если на поверхности листа температура при прокатке была выше, чем внутри листа. По мере удаления от поверхности листа отмечается усиление текстурных компонент, присущих деформации α-фазы, (0001)±50°HH-ПH и (0001)±20°HH-HП с одновременным усилением компоненты, для которой [0001] || HП, т.е. [0001] совпадает с HП. Таким образом, в листе из сплава BT25У формируется текстура двух фаз, в которой отсутствуют только текстурные максимумы, соответствующие отклонению от HH на 45°. Вероятно, эти текстурные максимумы успевают переориентироваться в направлении устойчивых компонент α-фазы (0001)±50°HH-ПH и (0001)±20°HH-HП.

Последующий отжиг при температуре (α+β)-области (925°) приводит к обострению всех текстурных компонент, сформировавшихся при прокатке. Однако повышение температуры отжига всего лишь на 70° приводит к усилению текстуры β-фазы с некоторым сохранением следов текстуры α-фазы. Можно утверждать, что не вся α-фаза переходит в β-фазу при 15-минутном отжиге при температуре 995°С.

Изменения механических свойств сплава ВТ25У и структурного состояния α- и β-фаз в результате отжига в разных температурных областях ДС. Параметры кристаллической структуры α- и β-фаз изменяются.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Арзамасов Б.Н., Брострем В.А, Буше Н.А. и др. Конструкционные материалы: Справочник / М.: Машиностроение, 1990. 688 с.
- 2. Павлова Т.В., Кашапов О.С., Ночовная Н.А. Титановые сплавы для газотурбинных двигателей. М.:ВИАМ, 2011.
- Исаенкова М.Г., Перлович Ю.А. Закономерности развития кристаллографической текстуры и субструктурной неоднородности в циркониевых сплавах при деформации и термообработке. – М.:НИЯУ МИФИ, 2014. – 528 с.
- 4. Титановые сплавы для авиационной техники и других отраслей промышленности С.Г. Глазунов, К.К. Ясинский, «Технология сплавов», №7-8, 1993 г.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ СВАРКИ ДАВЛЕНИЕМ НА СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ТВЕРДОФАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИНЕРМЕТАЛЛИДНОГО СПЛАВА ВКНА-25 МОНО С СУПЕРСПЛАВОМ ЭП975.

RESEARCH OF THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF HIGH-TEMPERATURE PRESSURE WELDING ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF SOLID-PHASE COMPOUNDS OF VKNA-25 MONO INTERMETALLIC ALLOY WITH EP975 SUPER ALLOY.

Булахтина М.А.^{1,2}, Галиева Э.В.¹, Поварова К.Б.², Дроздов А.А.^{1,2,3}, Валитов В.А.¹ Bulakhtina M.A., Galieva E.V., Povarova K.B., Drozdov A.A., Valitov V.A. ¹ Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, г. Уфа. ² Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, г. Москва. ³ ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П.Бардина», г. Москва, m_sm@inbox.ru

Наиболее ответственные детали авиационных газотурбинных двигателей (ГГД), такие, как диски турбины, рабочие и сопловые лопатки, изготавливают из жаропрочных никелевых суперсплавов. Эти детали работают в условиях воздействия высоких растягивающих, изгибных и термических напряжений (статических, повторностатических, усталостных и др.). Рабочие температуры дисков составляют 650-700°С и в перспективе 815-850°С, рабочих лопаток — 1000-1100°С, в перспективе 1150-1250°С [1,2]. Различия в условиях работы определяют необходимость использования для изготовления лопаток и дисков разных материалов: деформируемых высоколегированных никелевых суперсплавов для дисков и литейных сплавов (никелевых или более легких и жаропрочных интерметаллидных) с направленной или монокристаллической структурой) для лопаток. Одним из способов уменьшения массогабаритных характеристик рабочих колес, снижения массы авиационных ГГД, увеличения их срока службы и увеличения отношения тяги к весу является замена рабочих колес с массивными механическими замковыми соединениями лопаток с диском на целиковые узлы лопатка-диск (blades and disks -«блисков»). Для изготовления неразъемного соединения лопатка-диск (блисков) необходимо было разработать способ соединения деталей, изготовленных из деформируемого никелевого жаропрочного дискового сплава и никелевого или интерметаллидного сплава для лопаток с монокристаллической структурой. Проведенный авторами анализ существующих способов соединения сплавов [3] показал, что сварка плавлением, высокотемпературная пайка, тем более сварка трением или твердофазная сварки давлением в условиях сверхпластичности обоих соединяемых материалов не подходят для изготовления блиска, если лопаточный сплав (никелевый или на основе интерметаллида Ni₃Al) находится в монокристаллическом состоянии. Для решения проблемы соединения материалов, один из которых имеет монокристаллическую структуру, авторами был предложен метод твердофазной сварки давлением (СД) в условиях сверхпластичности только одного материала (никелевого деформируемого дискового сплава) [4, 5]. Способ изготовления путем твердофазного соединения биметаллического изделия из жаропрочных никелевых сплавов, один из которых находится в монокристаллическом состоянии был запатентован [6]. Для проведения экспериментальных работ по твердофазному соединению авторами, в качестве модельных сплавов для диска был выбран никелевый деформируемый сплав ЭП975 и для лопаток литейный сплав на основе интерметаллида (ИМ) Ni₃AI в монокристаллическом состоянии ВКНА-25 с кристаллографической ориентацией [001]. [4]. Были проведены экспериментальные работы (методика I) [7, 8] по твердофазному соединению образцов этих сплавов в условиях сверхпластичности сплава ЭП975. Поверхности цилиндрических образцов соединяемых сплавов диаметром 15,7 мм и высотой 16-22 мм перед сваркой механически полировали (шероховатость поверхности R_{a} =0,2 мкм), обезжиривали промывкой в четыреххлористом углероде, а затем в этиловом спирте. Подготовленные таким образом образцы соединяемых сплавов помещали в сварочный контейнер из нержавеющей стали, представляющий собой стакан (внутренний диаметр 16 мм, и толщина стенки 3 мм), высотой равной суммарной высоте соединяемых образцов с подсоединенной к боковой поверхности вакуумной трубкой с внутренним диаметром 10мм. После установки образцов в контейнер методом аргонодуговой сварки к нему приваривалась крышка. Затем вакуумную трубку контейнера соединяли с вакуумной системой и вакуумировали до остаточного давления 10⁻¹ Па. Далее контейнер с образами устанавливали в нагретую до температуры сварки рабочую печь испытательный машины Shenck Trebel типа RMS100 и зажимали между бойками из жаропрочного сплава с зазором, соответствующим величине термического расширения контейнера при нагреве до температуры сварки. Время прогрева контейнера при температуре сварки и непрерывного вакуумирования составляло 20 мин. Потом по выбранным режимам проводилась сварка давлением, при которой контейнер с образцами деформировался без нарушения его герметичности. Сварку давлением проводили при температуре 1125°С. Суммарная степень деформации (ε) ансамбля из образцов сплавов ЭП975+ВКНА-25 составляла 24%, при этом степень деформации сплава ВКНА-25 моно варьировалась в пределах 0,1-0,95%. Показано, что в процессе СД между сплавами формируется зона диффузионного взаимодействия шириной 35-55 мкм, внутри которой происходит перераспределение легирующих элементов. После СД между соединяемыми сплавами наблюдается четкая граница раздела (рис. 1 а, б), содержащая мелкие поры. По морфологии, образовавшиеся поры можно разделить на два типа: изолированные округлые поры диаметром до 200 нм и плоские поры, вытянутые вдоль границы раздела шириной ≤250 нм, длиной 0,6-1,3 мкм. Объемная доля пор составляет 15-20% после СД с ϵ_{30975} 24%. Прочность сварных образцов ЭП975//ВКНА-25 при комнатной температуре составляет ~ 0,7 от прочности сплава ВКНА-25 моно. Разрушение образцов при испытаниях на растяжение происходило по линии раздела. На поверхности разрушения (рис. 1 в, г), имеющей ямочный рельеф, в ямках, наблюдаются округлые частицы оксидов размером 50-200 нм, которые образовались в процессе СД образцов сплавов.









Рис. 1 Строение околошовной зоны сварного образца ЭП975//ВКНА-25[001] после СД с ε_{3n975} 24% (а, б) и поверхность его разрушения при Тк (в, г). РЭМ. а, б - съемка в режиме обратно рассеянных электронов; в, г - съемка в режиме вторичных электронов.

Оксиды на границе раздела образуются, по-видимому, во-первых, в результате окисления соединяемых поверхностей, предварительно специально подготовленных к СД, образцов сплавов при нагреве образцов в процессе герметизации сварочного контейнера путем приварки крышки аргонодуговой сваркой и во-вторых, изза низкого вакуума в процессе самой СД. Образование на границе раздела образцов сплавов частиц оксидов, наряду с пористостью, является одним из факторов, приводящем к снижению прочности твердофазного соединения и разрушению по границе раздела. Целью второго этапа работы была минимизация влияния этого фактора на строение и прочность сварного соединения путем совершенствования методики высокотемпературной СД в герметичном контейнере и оценка влияния проведенных усовершенствований на строение зоны ТФС и механические свойства сварных образцов ЭП975//ВКНА-25.

Исходные материалы. В качестве сплавов для изготовления перспективной детали типа «Блиск» авторами, как указывалось выше, были предложены лопаточный интерметаллидный сплав ВКНА-25 в монокристаллическом состоянии и никелевый деформируемый сплав ЭП975 для материала диска (таблица 1).

Сплав	AI	Cr	W	Мо	Ti	Nb	Со	Re	C
BKHA-25	8,1-8,6	5,6-6,0	2,5-3,5	4,5-5,5	0,3-0,7	-	4,0-5,0	1,2-1,6	0,005-0,02
ЭП975	4,5-5,1	7,5-9,0	9,5-11,0	0,8-1,5	2,0-2,7	1,0-2,0	14,1-17,0	-	0,1-0,16

Таблица 1. Основные легирующие элементы (мас. %), основа - Ni

Монокристаллы сплава ВКНА-25 длиной 180 мм и диаметром 16 мм с кристаллографической ориентацией (КГО) [001] выращивали методом высокоградиентной направленной кристаллизации на установке УВНС-5 в условиях ФГУП ВИАМ из предварительно полученных вакуумной индукционной плавкой (ВИП) шихтовых заготовок. Скорость кристаллизации составляла 10 мм/мин при температурном градиенте кристаллизации G = 150°С/см. Для снятия литейных напряжений проводили отжиг на воздухе при температуре 1150°С в течение 1 часа. Характерные микроструктуры полученных образцов сплава приведены на рис. 2 а, в. Сплав имеет ячеистодендритную структуру. Дендриты являются гетерофазными: матрица γ'-Ni₃AI с выделениями γ твердого раствора на основе Ni в виде тонких (70-300 нм), иногда прерывистых, прослоек между участками γ'-Ni₃AI матрицы (0,3-1,3 мкм). Между двухфазными дендритами расположены крупные (размером от 5 до 70 мкм) первичные выделения γ'-Ni₃AI, объемная доля которых в сплаве составляет 10-12 об. %.

Сплав ЭП975 получали ВИП с последующим вакуумным дуговым переплавом. Согласно комплексу исследований, проведенных в ИПСМ РАН, условием получения ТФС из пар «дисковый сплав - лопаточный сплав в монокристаллическом состоянии» является то, что при сварке давлением деформация должна локализоваться в дисковых сплавах. Для этого, термомеханической обработкой (TMO) по режимам, разработанным в ИПСМ РАН, в заготовках сплава диаметром 100-150 мм и толщиной 25-30 мм формировали однородную по всему объему деформированного материала мелкозернистую структуру. Структура сплава после ТМО представляет собой равномерно распределенные по объему зерна γ и γ' -фаз, средний размер которых колеблется в пределах 7-8 мкм и 3-4 мкм соответственно. В зернах γ -фазы наблюдаются выделения частиц вторичной γ_{st} -фазы размером 200-600 нм (рис 2 б, г). Такая структура позволяет реализовать эффект сверхпластичности в этом сплаве уже при 1080°С [7].



Рис. 2 Микроструктуры свариваемых сплавов: а, в – ВКНА-25; б, г – ЭП975. А, б – оптическая микроскопия; в, г – РЭМ.

Сварка давлением. Подготовку образцов сплавов к СД и собственно саму СД проводили по методике, описанной во введении. Отличие методики II от вышеописанной методики I заключалось в изменённой технологии герметизации сварочного контейнера и глубине вакуума при СД. Приваривание крышки к контейнеру (с помещенным в него ансамблем образцов свариваемых сплавов) аргонодуговой сваркой, проводили в токе аргона, который омывал контейнер изнутри. Таким образом внутри контейнера создается безокислительная среда, а также происходит подстуживание образцов сплавов, что должно исключить окисление соединяемых поверхностей образцов. Вакуумирование сварочного контейнера проводили до остаточного давления 10⁻² Па. Такое же давление в контейнере поддерживали и при СД. СД проводили при температуре 1125°С со скоростью деформации 10⁻⁴ с⁻¹ в течении 45 мин. (время деформации 40 мин + выдержка под давлением 5 минут). Степень деформации сплава ЭП975 после СД составила ~24%, а ВКНА-25 — ~0,1%.

Исследования микроструктур. Микроструктуру исходных сплавов, сварных образцов и зону ТФС изучали методами оптической микроскопии (OM) на микроскопе Olympus GX51 и растровой электронной микроскопии (PЭM) на микроскопах JEOL JSM-840 и TESCAN Vega 3SBH. Съемка проводилась в режимах вторичных и обратно рассеянных электронов. Энергодисперсионный (EDX) анализ проводили на этих же электронных микроскопах с использованием энергодисперсионных микроанализаторов фирмы "Oxford". Для построения графиков распределения ЛЭ по длине сварных образцов использовались усреднённые данные EDX анализа как минимум трех определений на точку. Для исследования пористости в зоне соединения использовали нетравленые шлифы. Размер зерен и объемную долю структурных составляющих определяли путем обсчёта полученных на микроскопах изображений структур с использованием программного обеспечения «Atlas».

Определение механических свойств. Механические свойства на растяжение определяли на плоских микрообразцах с рабочим сечением 3×2,6 мм и длиной рабочей части 6 мм, вырезанных из центральной части сварных образцов. Испытания на растяжение проводили при комнатной температуре на испытательной машине Instron 5982. Скорость перемещения траверсы составляла 0,5 мм/мин. Испытывали по три образца на каждую точку.

Результаты исследований и их обсуждение.

Характерные микроструктуры зон твердофазных соединений (ТФС) сварных образцов, полученных по двум методикам СД, и свариваемых сплавов на удалении от зоны взаимодействия не менее 10 мм приведены на рис. 3.



Рис. 3 Структура сварного образца ЭП975//ВКНА-25[001]: а, 6 — ЭП975.; в-е — зона ТФС; ж, е — ВКНА-25. РЭМ. А-г, ж, з — съемка в режиме вторичных электронов; д, е — не травленная поверхность, съемка в режиме обратно рассеянных электронов.

Независимо от методики СД, в сварных образцах между соединяемыми материалами видна четкая граница раздела (рис. 3 в-е, см. также 1 а, б). Структура сплава ЭП975 после СД по всей длине сварного образца является однородной во всем объеме материала и не претерпела изменений. Средний размер γ и γ' зерен остался на прежнем уровне — 8 и 3 мкм соответственно. Однородность структуры по сечению образца (рис. 3 а-е)

свидетельствует о том, что деформация в процессе сварки в условиях сверхпластичности никелевого сплава была равномерно распределена по всему объему деформируемого материала. Внутри γ зерен наблюдаются вторичные выделения γ' вт-фазы округлой формы размером 200-600 нм. В структуре сплава ВКНА-25 на глубину 2,5-6,0 мкм от границы раздела наблюдается область, в которой произошло утолщение γ-прослоек (200-700 нм) (рис. 3 в-е, см. также рис. 1 б). Эта структурная область не имеет четкой границы с основным материалом — наблюдается плавный переход от крупных структурных составляющих к более мелким (структуре исходного сплава). Образовавшаяся в этой области в результате деформационно-термического воздействия структура является промежуточной между структурой исходного материала и рафт-структурой, которая формируется в монокристаллах никелевых и интерметаллидных сплавов в результате длительного воздействия высокой температуры и напряжений при растяжении. Изменения в структуре сплава ВКНА-25 вдали от зоны сварного шва (рис. 3 ж, з), по сравнению со структурой образца в исходном состоянии (рис. 2 в), не выявлены. Структурные изменения в узкой околошовной зоне свидетельствует о том, что вся деформация (ε ~ 0,1 %) сосредоточена в этом слое. Образец сплава ВКНА-25 после СД по обеим методикам остался в монокристаллическом состоянии.

Исследование размера, морфологии и объемной доли пор в зоне ТФС проводили на нетравленых образцах с увеличениями до х1000 крат (OM) и х4000 – х10000 крат (PЭM). Методом ОМ пористость в зоне соединения не выявлена. В образцах, полученных методом СД по методике I, на границе между соединяемыми материалами присутствуют цепочки достаточно мелких пор разной морфологии. Можно различить округлые поры размером 50-200 нм и вытянутые вдоль границы плоские поры толщиной 50-250 нм и длиной 1-1,5 мкм. Очень редко встречаются крупные круглые поры диаметром 0,8 – 1 мкм и плоские поры длиной 2 мкм. Суммарная протяженность пор относительно протяженности границы раздела составляет ~15 % (см. рис. 1 б). В сварных образцах, полученных по методике II, наблюдаются только округлые поры размером до 400 нм (рис. 3 д, е), крупные, вытянутые вдоль границы раздела сплавов, плоские поры не обнаружены. Суммарная протяженность пор относительно протяженность поры не обнаружены. Суммарная протяженность пор относительно протяженности границы раздела к поры не обнаружены.

Система легирования соединяемых сплавов является традиционной для жаропрочных никелевых и интерметаллидных сплавов. Содержание Со, Сг, W и Ti в дисковом сплаве ЭП975 ~ 3, 1,5, 3 и 4 раза соответственно превышает содержание этих ЛЭ в низколегированном более легком лопаточном сплаве ВКНА-25. В дисковый сплав также дополнительно вводится Nb, но уменьшено содержание AI и Mo. Это определяет формирование при СД встречных диффузионных потоков в зоне ТФС. Независимо от методики СД (низкий и высокий вакуум), в зоне ТФС происходит образование диффузионной зоны шириной 30-35мкм, в которой концентрация ЛЭ изменяется при переходе от сплава к сплаву. При этом видимых изменений в структуре сплава ЭП975 в зоне ТФС не происходит. Структурные изменения в сплаве ВКНА-25, которые происходят в узкой зоне, примыкающей к границе раздела (рис. 3 д, е), по-видимому, связаны как со встречной диффузией атомов ЛЭ, так и с деформационно–термическим воздействием.

Проведение испытаний на растяжение при комнатной температуре сварных образцов, полученных по двум методикам, показало различие в характере их разрушения. Как отмечалось выше, сварные образцы, полученные по методике I, разрушаются по границе раздела. Сварные образцы, полученные по методике II, разрушились по сплаву ВКНА-25 (рис. 4). Механические свойства сварных образцов приведены в таблице 2.



Рис. 4 Сварные образцов ЭП975//ВКНА-25[001] после испытаний на растяжение при комнатной температуре: а — СД по методике I; б — СД по методике II.

Таблица 2. Влияние методики СД при деформации сплава ЭП975 со степенью 24% на механические свойства сварных образцов при комнатной температуре

Образец	Методика СД	σ _в , М∏а	σ _{0,2} , МПа	δ, %
	I	606	460	3
JII973 // BKIIA-23 [UU I]	II	1037	545	5
BKHA-25 [001]		910-1120 ¹ //1070-1120 ²	570-830 ¹ //830-880 ²	10-27 ¹ //6-10 ²
ЭП975		1313-1330 ²	1010-1019 ²	19-20 ²

Примечание: ¹Свойства сплава приведены по результатам испытаний плоских нестандартных образцов, ² свойства массивных образцов по литературным данным.

Как видно из таблицы 2, прочность сварных образцов, полученных по методике II при более высоком вакууме, в 1,7 раза выше, чем образцов, сварка которых осуществлялась в условиях низкого вакуума (методика I). Поскольку режимы СД в обоих случаях одинаковые, структурно-фазовое состояние и механические свойства металла в зоне ТФС также являются одинаковыми. Однако сечение образца, полученного по режиму I, ослаблено наличием плоских пор, занимающих до 15-20% протяженности границы, что, собственно, и явилось причиной более низкой прочности образца. Разрушение полученного по режиму II образца по сплаву ВКНА-25, а не по ЭП975 связано с тем, что при комнатной температуре особожаропрочный легкий интерметаллидный лопаточный сплав ВКНА-25 с КГО [001] имеет более низкие прочностные характеристики, чем высоколегированный более тяжелый дисковый сплав, предназначенный для работы при более низких температурах (таблица 2). Разрушение сплава ВКНА-25 вдали от зоны ТФС (рис. 4 б) связано с повышением характеристик прочности сплава в зоне ТФС благодаря интенсивной диффузии Со, Cr, W и Nb в ВКНА-25 и вышеупомянутым структурным изменениям в процессе СД, обусловленным деформационно–термическим воздействием.

Выводы

1. Проведение СД в условиях повышенного вакуума позволило получить сварное соединение с прочностью при испытаниях на растяжение, превышающей таковую наименее прочного при комнатной температуре свариваемого сплава.

2. Поскольку твердофазное соединение лопаток с диском в детали «блиск» работает в сложнонапряженном состоянии (сдвиг, изгиб), а не только в жестких условиях растяжения, прочность, полученную на сварных образцах по методике II, по-видимому, можно считать достаточной для обеспечения длительной работы такой детали как «блиск» в ПД.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда в рамках научного проекта № 18-19-00685.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Логунов, А.В. Современные жаропрочные никелевые сплавы для дисков газовых турбин. / А.В. Логунов, Ю.Н. Шмотин М.: ООО «Наука и технология, 2013. 256 с.;
- 2. Литые лопатки газотурбинных двигателей: сплавы, технология покрытия // под общ. ред. Е.Н. Каблова 2-е. изд. М. : Наука, 2006. 632 с.
- Drozdov A. A., Povarova K. B., Valitov V. A., Bazyleva O. A., Galieva E. V., Bulakhtina M. A., and Arginbaeva E. G. Effect of the Deformation during Pressure Welding of a Wrought EP975 Nickel Alloy and a Single-Crystal Intermetallic VKNA-25 Alloy on the Structure and Properties of the Welded Joints // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2019, No. 11, pp. 1195–1204.
- 4. Povarova K. B., Valitov V. A., Ovsepyan S. V., Drozdov A. A., Bazyleva O. A., and Valitova E. V. Study of the Properties and the Choice of Alloys for Bladed Disks (Blisks) and a Method for Their Joining // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2014, No. 9, pp. 733–741.
- 5. Drozdov A.A., Valitov V.A., Povarova K.B., Bazyleva O.A., Galieva E.V., Ovsepyan S.V. The solid-phase joints of high-temperature nickel alloy with ultrafine-grained structure for disks and Ni3Al based single-crystal blade alloy. Lett. Mater., 2015, 5(2) 142-146, DOI: 10.22226/2410-3535-2015-2-142-146.
- 6. Пат. 2608118 Российская Федерация, МПК В23К 20/14, В23К 20/22. Способ изготовления биметаллического изделия/ Валитов В.А., Мулюков Р.Р., Оспенникова О.Г. [и др.].; патентообладатель Институт проблем сверпластичности металлов. — 2015128846; заявл.15.07.2015; опубл. 13.01.2017, Бюл. №2.
- Povarova K. B., Valitov V. A., Drozdov A. A., Bazyleva O. A., Galieva E. V., and Arginbaeva E. G. Formation of Gradient Structures in the Zone of Joining a Deformable Nickel Alloy and a Single-Crystal Intermetallic Alloy during Thermodiffusion Pressure Welding and Subsequent Heat Treatment. // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2018, No. 1, pp. 42–50. DOI: 10.1134/S0036029518010111.
- Galieva E. V., Povarova K. B., Drozdov A. A., and Valitov V. A. Structure and Properties of the Solid-Phase Joints of a Wrought EP975 Nickel Alloy and a Single-Crystal Intermetallic VKNA-25 Alloy Formed by Pressure Welding at a Strain of 24% under the Superplasticity of the EP975 Alloy. // Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2018, No. 11, pp. 1067–1073.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЗОЛОЙ РИСОВОЙ ШЕЛУХИ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ЭПОКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ MODIFIED RICE HUSKS-RESISTANT EPOX COATINGS

Валеева А.Р.¹, Готлиб Е.М.², Нцуму Р.Ш.², Гимранова А.Р.¹, Галимов Э.Р.¹

Valeeva A.R., Gotlib E.M., Ntsoumou R.S., Gimranova A.R., Galimov E.R.

¹ Россия, Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева, e-mail alinka.valeeva.97@mail.ru

² Россия, Казанский национальный исследовательский технологический университет, e-mail автора egotlib@yandex.ru

Во всем мире детали и механизмы (шарниры, вкладыши подшипников) грузовых и легковых автомобилей, работающих в агрессивных средах и в широких диапазонах температур, изготавливают в основном из металлических материалов, которые со временем не выдерживают высоких нагрузок, и выходят из строя [1]. Сложность их восстановления заключается в дефиците необходимых материалов и как следствие их дороговизне. Поэтому актуальным является нанесение износостойких антифрикционных покрытий на поверхности деталей, в

том числе на основе эпоксидных смол, модифицированных минеральными кремний содержащими наполнителями.

Новизна. В данной работе предлагается использовать нетоксичный и недорогой наполнитель эпоксидных смол - золу рисовой шелухи (ЗРШ). Зола рисовой шелухи представляет собой отход сельскохозяйственного производства, образующийся в количестве 20-25 % от целевого продукта и обладающий низкой насыпной плотностью и невысокой вязкостью [2]. Данный наполнитель интересен тем, что в его составе содержится высокоактивный аморфный диоксид кремния. Диоксид кремния содержит меньшее количество примесей металлов и является химически более активным [3]. Применение ЗРШ позволяет значительно снизить потери при абразивном износе и улучшить трибологические свойства эпоксидных композиций.

Цель работы: Создание антифрикционных эпоксидных покрытий, с повышенной износостойкостью, низкой себестоимостью и экологичностью для применения в машиностроении.

Задачи:

- исследовать влияние золы рисовой шелухи (ЗРШ) на эксплуатационные и технологические характеристики эпоксидных материалов;

- сравнить эксплуатационные и технологические свойства эпоксидных материалов, наполненных ЗРШ, полученной при температурах 350 °C и 800 °C;

- разработать технологические рекомендации по формированию антифрикционных износостойких эпоксидных покрытий.

Экспериментальная часть. В качестве наполнителя композиций на основе эпоксидной смолы ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), отвержденной аминофенолом АФ-2 (ТУ 2494-052-00205423-2004), применялась зола, полученная сжиганием рисовой шелухи при температурах 350 и 800 °C [4].

При выполнении научной работы были проведены следующие исследования: 1) рентгенофлуоресцентный анализ; 2) определение времени желатинизации (жизнеспособности) композиций по времени гелеобразования при комнатной температуре; 3) золь-гель анализ в аппарате Сокслета в кипящем ацетоне в течение 6 ч. при 100 °C; 4) определение твердости композиций по методу Шора на приборе Shore D Durometer 0 – 100 HD; 5) определение износостойкости образцов на вертикальном оптиметре ИЗВ-1; 6) определение коэффициента статического трения на приборе автоматизированной машине трения (Tribometer, CSM Instruments, Швейцария).

Данные проведенного рентгенофлуоресцентного анализа приведены в таблице 1.

		Содержание, %										
	Mg	AI	Si	Р	S	CI	К	Ca	Na	Mn	Fe	Zn
ΡШ	0,37	0,27	71,86	1,28	1,55	3,34	14,71	4,08	-	0,74	0,53	0,7
3РШ 350 °С	0,70	0,28	76,27	2,61	1,04	1,35	11,95	4,66	0,14	0,49	0,51	-
3РШ 800 °С	0,63	0,41	76,78	2,35	1,04	0,75	13,02	3,67	0,12	0,55	0,68	-

Таблица 1. Содержание минеральных компонентов в составе рисовой шелухи и золы рисовой

Из результатов, представленных в таблице следует, что элементный состав минеральной части РШ при сжигании при температурах 350 °C, и 800 °C, почти не изменяется, отличие в содержаниях всех элементов находиться в пределах ошибки метода (±3%). Химический состав полученной ЗРШ свидетельствует о том, что термообработка РШ не изменяет состава минеральной части рисовой шелухи, а влияет только на ее органическую составляющую.

Результаты проведенных лабораторных экспериментов по определению химических и механических свойств приведены в таблице 2.

Тип наполнителя	Жизнеспособность , мин	Содержание гель— фракции, % масс.	Твердость, HD	Износ, 10 ⁻⁶ м	Коэффициент трения
-	45	86,8	42,2	15,2	0,425
ЗРШ 350 °С	41	86,1	51,5	12,5	0,185
ЗРШ 800 °С	38	87,4	48,1	13,0	0,09

Таблица 2. Характеристика свойств наполненных 10 мас.ч. ЗРШ эпоксидных композиций

Анализ полученных экспериментальных данных свидетельствуют о том, что введение в состав эпоксидных композиций золы ЗРШ снижает их износ. Снижение износа можно объяснить тем, что частицы ЗРШ, используемые в качестве наполнителей, препятствуют развитию деформаций в полимерной матрице, играя роль «шипов», скрепляющих структурные элементы сетчатого полимера, что затрудняет скольжение вдоль плоскостей сдвига. В результате, для того чтобы произошел сдвиг, требуется больше усилий, что является следствием возрастания твердости и жесткости наполненного ЗРШ материала. Стоит отметить, что износостойкость наполненных ЗРШ эпоксидных материалов практически не зависит от температуры сжигания рисовой шелухи.

Рост износостойкости и твердости эпоксидных покрытий при наполнении их золой рисовой шелухи обусловлен тем, что ЗРШ имеет пористую структуру и большую площадь поверхности, что способствует хорошему взаимодействию ее с полимерной матрицей.

При этом температура переработки РШ, влияет на активность и химический состав получаемой золы [5], в частности степень ее кристалличности и содержание углерода. Зола рисовой шелухи, полученная при 350 °С, обуславливает больший модифицирующий эффект, что связано с кристаллизацией диоксида кремния при повышенных температурах.

Зола рисовой шелухи, как и большинство силикатных наполнителей, имеет гидроксильные или силанольные группы на поверхности. По данным работы [5], именно наличие этих реакционно-способных групп обуславливает повышение твердости эпоксидных материалов, благодаря влиянию их на процессы отверждения.

Данные золь-гель анализа свидетельствуют о том, что густота пространственной сетки эпоксидной композиции, при наполнении ее 10 мас.ч золы рисовой шелухи растет. Это явление объясняется увеличением содержания геля при применении в качестве наполнителя ЗРШ, полученной сжиганием при температуре 800 °С.

Не смотря на уменьшение содержания геля в эпоксидных материалах, наполненных ЗРШ, полученной при 350 °C, учитывая нерастворимость в ацетоне золы, также можно сделать вывод о повышении плотности сетчатой структуры. Это объясняется активацией процесса раскрытия эпоксидного кольца за счет присутствия на поверхности золы РШ гидроксилсодержащих групп.

Взаимодействие эпоксидного полимера с кремнийсодержащими наполнителями характеризуется образованием водородных связей по схеме (рис. 1), поскольку ЭД-20 содержит значительное количество ОН-групп и мостиковых атомов кислорода [6].



Рис.1 Образование водородных связей

Это тоже вносит свой вклад в рост твердости и износостойкости покрытий при наполнении их золой рисовой шелухи.

Исследования показали, что ЗРШ несколько уменьшает время гелеобразования композиций, то есть оказывает каталитический эффект на процесс отверждения (табл. 1). Это связано с наличием на поверхности диоксида кремния, полученного из ЗРШ, силанольных групп.

Из приведенного ниже графика видно, что исследуемые наполнители значительно снижают коэффициент статистического трения эпоксидных материалов. Этот показатель имеет достаточно низкие значения, что позволяет использовать эпоксидные композиции, наполненные ЗРШ, в качестве антифрикционных покрытий. Следует обратить внимание на то, что ЗРШ, полученная при 800 °C, обеспечивает меньший коэффициент трения наполненных композиций.



Рис. 2 Зависимости коэффициента статического трения от времени формирования контакта с отвержденным АФ-2 эпоксиполимером:

1 - не модифицированным; 2 – с 10 мас.ч. ЗРШ, полученной при 350 °С; 3 – с 10 мас.ч ЗРШ, полученной при 800 °С

Заключение Добавление золы рисовой шелухи в качестве наполнителя эпоксидных композиций способствует улучшению химико-механических свойств покрытий, так как зола рисовой шелухи на поверхности имеет силанольные группы, которые активирует раскрытие эпоксидного кольца в эпоксидной смоле. Благодаря этому процессу происходит снижение жизнеспособности композиций, увеличение густоты их пространственной структуры, то есть происходит повышение степени отверждения образцов, а также повышение твердости на 12 – 18 %, износостойкости на 14 – 18 % и снижение коэффициента трения на 56 - 79 %.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Колесников, В.И. Эффективные упругие характеристики антифрикционных композитов на эпоксидной основе / В.И. Колесников, В.В. Бардушкин, А.В. Лапицкий, А.П. Сычев, В.Б. Яковлев // Вестник Южного научного центра РАН. 2010. Т.6. № 1. С.5-10.
- 2. Ефремова С.В. Физико-химические основы и технология термической переработки рисовой шелухи: монография / С.В. Ефремова. Алматы: [б. и.], 2011. 149 с.
- Rout K. Development and characterization of rice husk-filled glass fiber-reinforced epoxy biocomposites / K. Rout, A. Satapathy // Composites: Mechanics, Computations, Applications: An International Journal. – 2012. - Vol. 3. № 2. P. 95 – 106.
- 4. Готлиб Е.М. Отходы сельскохозяйственного производства перспективное сырье для химической промышленности: монография, / Е.М. Готлиб, А.П. Рахматуллина, А. Нгуен, Х.Т. Чан, Ха Фыонг. Lambert Academic Publishing, 2019. 209 с.
- 5. Kumar S. Utilization of Rice Husk and Their Ash: A Review / S. Kumar, P. Sangwan, R. Dhankhar. V. Mor, S Bidra // Res. J. Chem. Env. Sci., Vol. 1 Is. 5 December 2013. P. 126-129.
- 6. Eiss N.S. Tribological studies on rubber-modified epoxies: influence of material properties and operating conditions / N.S. Eiss, H. Czichos. 1986. P. 347-361.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЛАВА АМГ5, УПРОЧНЁННОГО ЧАСТИЦАМИ ДИБОРИДОМ ТИТАНА

STUDY OF THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AMG5 ALLOY, STRENGTHENED BY PARTICLES OF TITANIUM DIBORIDE

Валихов В.Д.¹, Платов В.В.¹, Жуков И.А.¹, Ворожцов А.Б.¹

¹Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет, valihov.snobls@gmail.com

Развитие научно-технического прогресса ставит перед производителями компонентов технических устройств различного назначения задачи по поиску материалов, которые будут соответствовать всем требованиям, предъявляемым к изделию. Композиционные материалы являются современным решением данной задачи, т.к. сочетают в себе свойства двух и более материалов. Одними из наиболее выдающихся композиционных материалов можно считать материалы на основе различных лёгких металлов, т.к. они обладают малым удельным весом, хорошими прочностными свойствами. Относительно всех данных параметров такой металл, как алюминий, и сплавы на его основе, является наиболее подходящим, т.к. он дёшев в производстве, имеет малую плотность – 2,7 г/см³, хорошие физико-механические свойства [1].

В данной работе в качестве базового сплава использовался алюминиево-магниевый сплав АМг5 (AI – 93.58%, Mg – 4.85%, Mn – 0.54%, Fe – 0.34%, Si – 0.29%, C – 0.12%, Zn – 0.09%, Cu – 0.07, %Ti – 0.07%, Cr – 0.03%, остальные примеси <0.02%). Для получения композитной структуры алюминия использовались специально подготовленные лигатуры, содержащие микроразмерные частицы диборида титана и полученные методом CBC (самораспространяющегося высокотемпературного синтеза). Были получены две партии лигатур: первая партия (лигатура №1, лигатура №2, лигатура №3) были получены методом CBC с добавлением в исходную смесь алюминия, в результате чего были получены структуры с интерметаллидной матрицей AI-Ti и частицами TiB₂, равномерно распределёнными в ней [2,3,4]. Графики распределения частиц диборида титана можно видеть на рисунке 1.



Рис.1 – Гистограммы распределения частиц диборида титана: а) лигатура №1, б) лигатура №2, в) лигатура №3

Вторая группа лигатур (№4 и №5) была получена методом прессования с последующим спеканием в вакууме. Средний размер частиц диборида титана в лигатурах №4 и №5 составлял ~0,7 мкм. Порошок диборида титана измельчался и смешивался с микроразмерным порошком алюминия АСД-0, затем полученная шихта прессовалась в пресс-формах диаметром 23 мм, спекание осуществлялось в вакуумной печи в течении 1 часа при температуре 600_°С.

Алюминиевый сплав AMr5 расплавляли в электрической печи при температуре 780°С. Лигатуры вводились в расплав металла при температуре 730°С с одновременной ультразвуковой обработкой, которая проводилась с использованием магнитострикционного преобразователя с водяным охлаждением мощностью 4,1 кВт и частотой 17,6 кГц. Обработка ультразвуком проводилась до полного растворения лигатур и после растворения в течении 2 минут. После чего металл разливался в цилиндрический кокиль. Также был получен исходный сплав AMr5 без лигатуры, обработанный ультразвуком, и AMr5 с добавлением лигатуры №1, но без ультразвуковой обработки расплава.

Структура полученных материалов была исследована методами оптической микроскопии с использованием микроскопа Olympus GX71. Для этого образцы были отшлифованы и отполированы, подвергались электролитическому травлению и анодированию. Травление было проведено отдельно и предназначалось для идентификации границ зёрен. Средний размер зерна сплава считался методом случайных секущих и представлен на рисунке 3.

Испытания на растяжение проводились на универсальной испытательной машине Instron 3369 со скоростью движения траверсы 0,2 мм/мин. Образцы для испытаний на растяжение вырезали из отливок в виде лопаток толщиной 2 мм и соотношением длины рабочей и удерживающей части, равной 1,5. Результаты испытаний на растяжение можно видеть на рисунке 2. Из рисунка видно, что для исходного сплава AMr5, подвергнутого ультразвуковой обработке, предел текучести составил 57 МПа, предел прочности равен 155 МПа и относительное удлинение 11.5%. Для сплава с добавлением лигатуры №1 без ультразвуковой обработки предел текучести незначительно уменьшился с 57 до 53 Мпа, предел прочности увеличился с 155 до 159 МПа и относительное удлинение увеличилось с 11.5% до 12.9%. Введение лигатуры №1 с одновременной ультразвуковой обработкой позволило повысить предел текучести с 57 до 74 МПа, предел прочности с 155 до 192 МПа и относительное удлинение с 11.5% до 14.5%. После добавление лигатуры №2 предел прочности также возрастает с 57 до 71 МПа, предел прочности возрастает с 155 до 201 МПа и относительное удлинение с 11.5% до 14.5% №3 вместе с одновременной ультразвуковой обработкой позволило повысить предел с 155 до 201 МПа и относительное удлинение с 11.5% до 12.90 №3 вместе с одновременной ультразвуковой обработкой позволило и возрастает с 155 до 201 МПа и относительное удлинение с 11.5% до 12.5% до 200 МПа и относительное удлинение с 11.5% до 17.8%, а предел текучести остался практически без изменений.

Секция I: Конструкционные материалы



Рисунок 2. Диаграмма одноосного растяжения сплава АМг5.



АМг5 + лигатура №5

Рисунок 3. Гистограмма распределения размеров зерна сплава АМг5 с добавлениями лигатур

Размер зерна исходного сплава АМг5 после УЗ-обработки составил 205 ± 30 мкм. Ультразвуковая обработка расплава способствовала образованию равноосной структуры получаемых сплавов. После добавления лигатуры №1 средний размер зерна сплава АМг5 уменьшился с 205 до 128±12 мкм, лигатуры №2 способствовала уменьшению среднего размера зерна до 137±8 мкм, а введение лигатуры №3 уменьшило размер зерна с 205 мкм до 139±10 мкм. Лигатуры второй группы способствовали уменьшению среднего размера зерна сплава до 152 мкм для лигатуры №4 и до 182 мкм для лигатуры №5.

В ходе выполнения исследования влияния диборида титана на структуру и механические свойства алюминиевого сплава AMr5 было установлено, что лигатуры с диборидом титана уменьшают средний размер зерна сплава AMr5 с 205 до 128 мкм, при этом увеличиваются такие механические характеристики, как предел прочности, предел текучести и относительное удлинение на 24%, 25% и 5%, соответственно.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ МК-506.2019.8. и финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-38-90020\19.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Filatov, Y.A.; Yelagin, V.I.; Zakharov, V.V. New Al–Mg–Sc alloys. Mater. Sci. Eng. A 2000, 280, 97–101.
- Z. Fan, Y. Wang, Y. Zhang, T. Qin, X.R. Zhou, G.E. Thompson, T. Pennycook, T. Hashimoto. Grain refining mechanism in the AI/AI–Ti–B system //Acta Materialia. – 2015. – V. 84. – P. 292-304.
- 3. A. L. Greer, A. M. Bunn, A. Tronche, P. V. Evans, D. J. Bristow. Modelling of inoculation of metallic melts: application to grain refinement of aluminium by AI–Ti–B //Acta materialia. 2000. V. 48. №. 11. P. 2823-2835.
- 4. Kotadia, H.R.; Qian, M.; Eskin, D.G.; Das, A. On the microstructural refinement in commercial purity AI and AI-10 wt % Cu alloy under ultrasonication during solidification. Mater. Des. 2017, 132, 266–274

ПЕРВОПРИНЦИПНЫЕ РАСЧЕТЫ УПРУГИХ СВОЙСТВ И ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕБАЯ ФАЗЫ ЛАВЕСА FE₂MO AB INITIO CALCULATIONS OF ELASTIC PROPERTIES AND DEBYE TEMPERATURE OF LAVES PHASE FE₂MO

Васильев Д.А.

Vasilyev D.A.

Россия, ФГБУН Институт Металлургии и Материаловедения им.А.А. Байкова, РАН, vasilyev-d@yandex.ru

С помощью квантово-механических расчетов, в рамках теории плотностного функционала, были исследованы структурные, упругие, электронные и термические свойства фазы Лавеса Fe₂Mo, входящей в систему Fe-Mo. Были рассчитаны равновесные параметры решетки, координаты атомных позиций, магнитные моменты атомов. С помощью применения искажений к кристаллической решетке по методике, описаной в работе [1], были получены кэффициенты упругости *С*_{ij} входящие в тензор деформации, которые занесены в таблицу 1.

Таблица 1. Рассчитанные коэффициенты упругости С _{ії} (в ГПа) монокристалла Fe ₂ M	10
--	----

	C11	C12	C ₁₃	С33	C44	\mathcal{C}_{66}
Fe ₂ Mo	309.2	114.71	70.58	255.2	76.57	97.24

Как видно из таблицы 1, *С_і* удовлетворяют критерию механической стабильности. Из полученных *С_і* для монокристалла с помощью приближения Voigt-Reuss-Hill были рассчитаны параметры упругости для поликристаллов: объемный *B*, сдвиговой *G* модули, модуль Юнга *E* и коэффициент Пуассона *v*, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2. Модули упругости (в ГПа) и коэф	. Пуассона v поликристаллического Fe2Mo.
--	--

	B_V	B_R	В	Gv	G _R	G	Ε	v	B/G
Fe₂Mo	153.9	150.6	152.3	91.3	73.9	82.6	209.8	0.27	1.84

Значение отношения *B/G* > 1.75 показывает, что поликристаллический агрегат Fe₂Mo является вязким материалом. Температура Дебая \mathcal{D}_D является фундаментальным параметром термодинамики, которая следует из теорий включающих колебания атомов.

Таблица 3. Средние (V_m), сдвиговые (v_s) и продольные (v_l) скорости звука (в м/с); предсказанная температура Дебая ϑ_D (в К) для монокристалла Fe₂Mo.

	Vs	VI	V _m	$\boldsymbol{\vartheta}_{\scriptscriptstyle D}$	[001]		[100]		
					V/	Vs	V/	V _{s1}	V _{s2}
Fe ₂ Mo	2967	5288	3302	426	5215	2857	5741	3220	2857

В таблице 3 представлены рассчитанные по формулам [2] средние (*V_n*), сдвиговые (*v_s*) и продольные (*v_i*) скорости упругих волн (в м/с); предсказанная температура Дебая ϑ_D (в K) и скорости упругих волн в направлениях [001] и [100] (в м/с) для фазы Лавеса Fe₂Mo.

Автор выражает благодарность Проф. А.Л. Удовскому за многочисленные дискуссии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ravindran P., Fast L., Korzhavyi A. and Johansson B., Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi2, J. Appl. Phys. 84 (1998) 4891.
- 2. Anderson O.L., A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants, J. Phys. Chem. Solids 24 (1963) 909-917.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВЫХ КАЛЬЦИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ С ДОБАВКАМИ ЦЕРИЯ

THE STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOYS CONTAINING CALCIUM AND CERIUM ADDITIVES

Васина М.А., Наумова Е.А.

Vasina M.A., Naumova E.A.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», mariavasina90@gmail.com

Современный мир техники требует легких, прочных и экологичных материалов. На сегодняшний день актуальной задачей является создание новых перспективных композиций, удовлетворяющих этим требованиям. Сплавы на основе алюминия могут дать необходимый комплекс свойств, ведь алюминий может быть переработан и повторно использован, а добавки кальция и церия доступны и уже сейчас широко используются в промышленности. Для этой задачи авторами было проведено исследование структуры и свойств новых сплавов на основе системы AI-Ca-Ce.

С помощью программы Thermo-Calc (база данных TCAL4) для сплавов системы AI-Ca-Ce была построена поверхность ликвидус и рассчитаны фазовые составы (таблица 1). Данные сплавы, выбирали таким образом, чтобы они попадали в разные фазовые области системы, а также сплав 2 соответствовал предполагаемой тройной эвтектике (рис.1).
Секция I: Конструкционные материалы



Рис. 1 Поверхность ликвидус в системе AI-Ca-Ce: 1 — AI-7Ca-2Ce; 2 — AI-6,5Ca-3,5Ce; 3 — AI-5Ca-4Ce; 4 — AI-6Ca-6Ce; 5 — AI-2Ca-8Ce; 6 — AI-9Ca-2Ce.

Из результатов моделирования видно, что сплав AI-6,5 % Ca-3,5 % Ce (2) имеет наименьший интервал кристаллизации, в нем первично кристаллизуется алюминиевый твердый раствор, количество которого незначительно. Он наиболее всех близок к тройной эвтектике, количество эвтектических интерметаллидов в нем достигает 30 масс.%. Доэвтектические сплавы AI-5 % Ca-4 % Ce (3) и AI-7 % Ca-2 % Ce (1) содержат около 25 и 30 масс.% интерметаллидов соответственно. Сплавы заэвтектические в данной работе представляют интерес только с точки зрения исследования фазового состава, но практически неприменимы из-за наличия в структуре хрупких первичных кристаллов.

		ts	Δt	Фазовый состав, % масс., при температуре					
Сплав	t∟			20 °C			606 °C		
				AI ₁₁ Ce ₃	(AI)	Al₄Ca	AI ₁₁ Ce ₃	(AI)	Al₄Ca
1. AI–7Ca–2Ce	609,0	606,3	2,7	3,41	70,74	25,85	3,41	70,74	25,85
2. Al–6,5Ca– 3,5Ce	607,2	606,3	0,9	5,97	70,03	24,00	5,97	70,03	24,00
3. AI–5Ca–4Ce	618,5	606,3	12,2	6,82	74,71	18,47	6,82	74,71	18,47
4. AI-6Ca-6Ce	657,0	607,0	50,0	10,24	67,61	22,15	10,24	67,61	22,15
5. AI–2Ca–8Ce	645,0	602,5	42,5	13,65	78,97	7,38	13,65	78,97	7,38
6. AI–9Ca–2Ce	648,0	602,0	46,0	3,41	63,35	33,24	3,41	63,36	33,23

Таблица 1. Фазовый состав и температуры ликвидуса и солидуса сплавов системы Al-Ca-Ce

Для этих 6 составов была произведена плавка образцов в индукционной печи фирмы РЭЛТЕК УИП-100-2,4-0,06. Сплавы были изготовлены на основе алюминия А99. Микроструктура образцов была изучена на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3. Сплавы (1) и (6) содержат в структуре серые иглообразные первичные кристаллы AI₄Ca и тонкую эвтектику. В сплаве (1), согласно расчету, не должно быть первичных кристаллов, поскольку он находится в области первичной кристаллизации алюминиевого твердого раствора, но при близости к эвтектической политерме достаточно небольшого смещения от равновесия, чтобы попасть в заэвтектическую область. В сплавах (4) и (5) присутствует разное количество светлых многогранных первичных кристаллов фазы AI₄Ce(AI₁₁Ce₃) и дисперсная эвтектика. Сплавы (2) и (3) (рис.2) доэвтектические, в их структуре присутствуют дендриты алюминиевого твердого раствора (AI) и эвтектика. Согласно расчету, сплав (2) должен быть полностью эвтектическим, но, возможно, у его есть области доэвтектические и чисто эвтектические, как и во многих тройных эвтектических сплавах [1]. По-видимому, оптимальной структурой обладает доэвтектический сплав (3), поскольку для промышленного использования не подходят сплавы с хрупкими первичными кристаллами, но и чистая эвтектика не имеет достаточного запаса пластичности.

Термообработка образцов сплавов проводилась в муфельной электрической печи SNOL 8.2/1100. Выяснилось, что сплавы системы AI-Ca-Ce наиболее термически стабильны, поскольку в них фрагментация начинается только при 500°C, когда как у большинства алюминиево-кальциевых сплавов начинается при 450°C (рис.3). [2].

Далее были проведены исследования некоторых физических и механических свойств для эвтектического сплава AI-6,5Ca-3,5Ce (2).

Измерения удельной электрической проводимости были проведены с помощью вихретокового структуроскопа ВЭ-26НП. Среднее значение электрической проводимости составило 20,61 мСм/м. Для сравнения, электрическая проводимость чистого алюминия по результатам измерения составила 30,7 мСм/м.

Также с помощью закалочного и деформирующего дилатометра DIL 805 A/D был температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР): средний ТКЛР при нагреве равен 25,9х10⁻⁶ K⁻¹, а при охлаждении — 26,0х10⁻⁶ K⁻¹. Зависимости ТКЛР от температуры при нагреве и охлаждении представлены на рисунке 4.



Рис. 2 Микроструктура сплавов в литом состоянии, СЭМ, x500:a) AI-2Ca-8Ce (5); б) AI-5Ca-4Ce (3); в) AI-6,5Ca-3,5Ce(2).



Рис. 3 Микроструктура эвтектического сплава AI-6,5Ca-3,5Ce (2) в литом состоянии (Л), x500 и после отжига при 600°C (Т), x2000.

Для сравнения можно взять сплав AI-0,6Zr-0,4Fe-0,4Si, не содержащий эвтектических интерметаллидов, который был испытан в тех же самых условиях: средний ТКЛР такого сплава при нагреве равен 28х10⁻⁶ К⁻¹, а при охлаждении - 29х10⁻⁶ К⁻¹[2].

Для измерения твердости сплавов использовался универсальный твердомер Metkon Duroline MH-6. В таблице 2 показана зависимость твердости от температуры отжига: при выдержке 3 часа твердость сплава закономерно снижается с увеличением температуры отжига.

Сплав	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
AI-6,5Ca -3,5Ce	66,8	66,6	55,7	55,6	48,3

Таблица 2. Зависимость твердости от температуры отжига (время выдержки 3 часа)



б

Рис. 4 Усреднённый по трем взаимно перпендикулярным направлениям ТКЛР (а) при нагреве, (б) при охлаждении.

Испытания на растяжение в соответствии с ГОСТ 1497-84 отожженных (500°С, 3 часа) после литья образцов эвтектического сплава позволили установить предел прочности 177 МПа и относительное удлинение 3%.

Таким образом, выяснено, что эвтектический сплав AI-6,5Ca-3,5Ce обладает средними механическими свойствами, низкой электропроводностью (по сравнению с алюминием) и пониженным ТКЛР по сравнению со сплавом, не имеющим в структуре эвтектических фаз.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Belov N.A., Naumova E.A., Eskin D.G. Casting alloys of the AI-Ce-Ni System: Microstructural Approach to Alloy Design // Mater. Sci. Eng.A., 1999. V.271. P.134-142.
- 2. Белов, Н. А. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования/Н.А. Белов, Е.А. Наумова, Т.К. Акопян. М.: Руда и Металлы, 2016. 256 с.

ОРГАНИЧЕСКИЕ АЭРОГЕЛИ НА ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ ORGANIC AEROGELS BASED ON EPOXY RESINS

Войтик А.Е.¹, Малков Г.В.², Капашаров А.Т.², Костин А.Ю.² Voytik A.E., Malkov G.V., Kapasharov A.T., Kostin A.Ju.

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», alexvoytik@gmail.com ² Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт проблем химической физики Российской академии наук», gmalkov@icp.ac.ru

В последние годы большое внимание уделяется получению и изучению свойств аэрогелей — пористых материалов, полученных из влажных гелей с помощью различных методов сушки. Аэрогели представляют собой гели, в которых жидкая дисперсионная фаза полностью заменена на газ — отсюда приставка «аэро» в названии. Вследствие этого аэрогели обладают довольно низкой плотностью, а также они демонстрируют ряд уникальных свойств, как например, прочность и низкая теплопроводность, что позволяет использовать их в качестве жидкостных и газовых фильтров, ловушек для пыли на космических аппаратах и защитных ударо- и жаропрочных покрытий. Обзор литературы, посвящённой этой теме, показал, что на сегодняшний день аэрогели получают как из различных неорганических оксидов, так и из разнообразных биополимеров, таких как поливиниловый спирт или гуммиарабик [1]. Также для получения аэрогелей могут использоваться композиты с использованием эпоксидной смолы. Однако об аэрогелях, полученных на основе только эпоксидных смол, в научной литературе упоминаний нет. Поэтому целью данной работы является разработка методики получения аэрогелей на основе эпоксидной смолы и первичное исследование их свойств.

Для получения аэрогелей использовали эпоксидную смолу ЭД-20 (Рис.1) и катализатор отверждения 2,4,6бис(диметиламинометил)фенол (Рис.1) в смеси с ацетоном.





Рис.1 Структурные формулы эпоксидной смолы ЭД-20 (слева) и катализатора отверждения 2,4,6бис(диметиламинометил)фенола (DMP-30)

В процессе приготовления реакционных смесей последовательно брали навески смолы ЭД-20, катализатора и ацетона. Содержание ацетона в различных сериях образцов варьировали от 0 до 80 масс.%. Также изменяли содержание катализатора от 1 до 10 масс.% в разных образцах с одинаковым содержанием ацетона.

Образование сшитого эпоксидного полимера происходит в результате раскрытия оксиранового цикла смолы с появлением отрицательного заряда на атоме кислорода раскрывшегося цикла и положительного – на атоме азота в молекуле катализатора. Реакция полиприсоединения происходит с образованием простой эфирной С-О-С связи и переносом отрицательного заряда на атом кислорода присоединённой молекулы [2] (Рис.2)



Рис.2 Схема процесса полимеризации эпоксидной смолы

После проведения реакции ацетон удаляли из пор образцов методом сушки в атмосфере сверхкритического флюида CO₂ при температуре 35°C и давлении 250 бар [3]. Результаты процесса полимеризации смолы оценивали с помощью метода ИК-спектроскопии [4]. Анализ спектров позволил сделать о вывод о близком к количественному протеканию процесса раскрытия эпоксидных групп, поскольку все образцы показали отсутствие характеристических полос поглощения в областях 915 и 970 см⁻¹, присущих эпоксидам. Также были проведены аналогичные опыты с использованием других растворителей: толуола и диметилформамида. В результате были получены образцы, плотность которых несколько отличается от образцов с ацетоном.

Также с помощью сканирующего электронного микроскопа были получены изображения поверхности образцов (Рис.3)



Рис.З Изображение поверхности образца аэрогеля

На полученных изображениях чётко просматривается трёхмерная пористая структура образца. Пространственная сетка аэрогеля, как можно увидеть, состоит из сферических образований, поверхность которых полностью покрыта макромолекулами полимера — это могут поры, которые полимер собой закрыл с течением

времени. Если это так, то предположение о том, что удельная площадь поверхности образцов значительно выше, чем показывают результаты метода БЭТ, верно.

Авторы выражают благодарность доктора С.А. Лермонтова, доктора Э.Р. Бадамшину за помощь и обсуждение полученных результатов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. M. Aegerter, N. Leventis, M. Koebel. Aerogels Handbook. New York: Springer, 2011. 965 c..
- 2. И. Чернин, Ф. Смехов. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия. 1982. 232 с.
- 3. N. Hüsing, U. Schubert, Aerogels airy materials: chemistry, structure, and properties // Angew. Chem. Int. Ed. 1998. № 37. C.22–45.
- 4. М. Ананьев. Теоретические и экспериментальные методы исследований в химии. Екатеринбург: Уральский университет. 2015. 78 с. УДК 666.3-122, 666.3-16

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА С ДОБАВЛЕНИЕМ БОРИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

HIGH-TEMPERATURE PROPERTIES OF DIAMOND-BASED COMPOSITES WITH THE ADDITION OF TRANSITION METAL BORIDES

Высотин А.Б., Перевислов С.Н.

Vysotin A.B., Perevislov S.N.

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россияе-mail: perevislov@mail.ru, artom24g@gmail.com

Выбор алмаза для создания композита со свойствами, позволяющими использовать его в условиях экстремальных нагрузок, определен тем, что алмаз является лучшим материалом среди многих других и выделяется наивысшими механическими свойствами. Однако технологическим недостатком алмаза является его фазовый переход в графит, протекающий при температуре около 800 °C и затрудняющий спекание чистых алмазных порошков. Этот недостаток устраняется созданием градиентной реакции на поверхности алмазных частиц при взаимодействии с кремнием с образованием кристаллического карбида кремния [1, 2].

Целью работы является получение жаростойких композиционных материалов на основе Алмаз-SiC, включающих тугоплавкие бориды переходных металлов.

Материалы и методы исследования

Все частицы алмаза, используемые для получения композиционных материалов, имеют форму ограненных, что обеспечивает плотную упаковку частиц при формировании и получение высокопрочного каркаса. При пропитке заготовок из данных алмазных частиц расплавом кремния формируется материал, обладающий повышенным комплексом физико-механических, эксплуатационных и высокотемпературных характеристик (табл. 1, табл. 2).

Для получения высокоплотных материалов Алмаз-карбид кремния использовали двух- и трехфракционную шихтовую смесь алмазных порошков следующих составов:

1) - алмазный порошок фракции 60/40 мкм- 50 об. %;

- алмазный порошок фракции 28/20 мкм — 30 об. %;

- алмазный порошок фракции 10/7 мкм 20 об. %;
- 2) алмазный порошок фракции 60/40 мкм -60 об. %;
- алмазный порошок фракции 28/20 мкм 30 об. %
- алмазный порошок фракции 10/7 мкм 10 об. %;
- 3) алмазный порошок марки АС160 фракции 250/200 мкм 70 об. %;
- алмазный порошок фракции 28/20 мкм 30 об. %.

В качестве пластификатора использовали спиртовой раствор фенолформальдегидной смолы. Порошок сушили и гранулировали. Формование заготовок осуществляли прессованием шихты в металлической прессформе. Полученные пористые заготовки направляли на синтез (силицирование), осуществляемое путем пропитки жидким кремнием заготовок, при температуре 1600 °C. На этой стадии происходит связывание зерен алмаза синтезируемым карбидом кремния и формирование структуры беспористого композиционного материала. После синтеза карбидокремниевой матрицы поверхность материалов подвергали очистке от излишков кремния пескоструйной обработкой.

Плотность и пористость образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Предел прочности при трехточечном изгибе определяли на разрывной машине ShimadzuAG-300kNX. Модуль упругости изучали резонансным методом на установке ЗВУК-130. Твердость по Виккерсу и коэффициент трещиностойкости — методом индентирования на микротвердомере ПМТ—3М при нагрузке 9,8 Н. Высокотемпературную прочность определяли в воздушной и вакуумной печи, оснащенной механизмом для излома образцов. Оборудование предоставлено Инжиниринговым центром СПбГТИ(ТУ).

Результаты работы

Для повышения жаростойкости композитов Алмаз-карбид кремния в материал вводили до 30 об. % боридов переходных металлов (TiB₂, ZrB₂, HfB₂), имеющих высокие температуры плавления. При высокотемпературном окислении на поверхности материалов формируются защитные плотные силикатные или боросиликатные оксидные пленки, препятствующие диффузии кислорода в объем материала и окислению композита. Жаростойкость материалов до температур 1600 °С повышается, как в воздушной атмосфере, так и в среде вакуума (табл. 3) и при работе в условиях непрерывного потока агрессивных газов.

Состав материала	Плотность, г/см ³	Модуль упругости, ГПа	Прочность при изгибе, МПа	Коэфф-т трещ-ти, МПа*м ^{1/2}	Твердость по Виккерсу, ГПа
Материал Алмаз-карбид кремния, состава 1	3,33±0,02	738±8	480±15	4,5±0,2	61±2
Материал Алмаз-карбид кремния, состава 2	3,35±0,02	742±5	492±10	4,7±0,2	64±2
Материал Алмаз-карбид кремния, состава 3	3,38±0,02	748±5	498±10	4,9±0,1	68±2
Реакционно-спеченный SiC [3]	3,10	280	400	3,5	21,0
Горячепрессованный В ₄ С [4, 5]	2,60	320	450	4,5	34,0
Спеченный корунд [6]	3,80	250	350	3,5	18,0

Таблица 1. Физико-механические свойства материалов Алмаз-SiC

	Прочность	при испытании в	воздушной	Прочность при испытании			
Материал		атмосфере, МПа		в вакууме, МПа			
	1200 °C	1400 °C	1600 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C	
Алмаз-SiC,	100	140	-	425	260	160	
состав 1	100						
Алмаз-SiC,	200	150	-	430	260	160	
состав 2	200						
Алмаз-SiC,	220	220 160		430	200	100	
состав 3	220	100	_	430	200	100	
Реакционно-	120	110	-	360	90		
спеченный SiC	420					_	

Таблица 2. Высокотемпературная прочность при изгибе материалов Алмаз-SiC

Таблица 3. Высокотемпературная прочность при изгибе материалов Алмаз-SiC + TiB₂

Материал Алмаз-SiC	Прочность	при испытании в	воздушной	Прочность при испытании			
		атмосфере, МПа		в вакууме, МПа			
	1200 °C	1400 °C	1600 °C	1200 °C	1400 °C	1600 °C	
Состав 3 + 10 об. % ТіВ ₂	380	240	70	450	420	310	
Состав 3 + 20 об. % ТіВ ₂	390	250	120	445	420	305	
Состав 3 + 30 об. % ТіВ ₂	395	250	165	450	430	310	

Жаростойкость боридов объясняется, с одной стороны, их высокой химической прочностью, с другой – тем, что на поверхности их частиц при окислении образуются плотные оксиды бора и тугоплавкого металла. Высокая температура плавления боридов (TiB₂ – 3200 °C, ZrB₂ – 3000 °C, HfB₂ – 3250 °C) и весьма высокая твердость обусловливают, помимо их жаростойкости, также и жаропрочность, высокое сопротивление ползучести при повышенных температурах, сопротивление термическим ударам, а также повышенную ударную вязкость, в том числе и при комнатной температуре, что даст возможность широкого промышленного применения жаростойких композиционных материалов Алмаз-SiC с добавками боридов переходных металлов.

Подобные жаростойкие композиционные материалы, могут использоваться в условиях, где необходимы их уникальные свойства, например, для армирования буровых коронок, где при высокой скорости бурения, Алмаз в алмазосодержащем материале из-за высокой температуры, выгорает, или для изготовления лопаток газотурбинных деталей, реактивных двигателей, в производстве деталей двигателей внутреннего сгорания и др.

Перспективными, в качестве добавок для увеличения жаростойкости композита Алмаз-карбид кремния, также являются карбиды переходных металлов (TiC, ZrC, HfC, NbC, TaC).

Выводы

В работе получены композиционные материалы на основе системы Алмаз-карбид кремния с добавками 10-30 об. % TiB₂. Полученные материалы могут работать в условиях повышенных температуре (при температуре 1600 °С прочность при изгибе материала Алмаз-карбид кремния + 30 об. % TiB₂ – 165 МПа). Прочность материала модифицированного диборидом титана при 1400 °С в 1,5-1,8 раз выше прочности материала Алмаз-SiC.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 20-13-00054).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Shevchenko V.Y., Koval'chuk M.V., Oryshchenko A.S. Synthesis of a new class of materials with a regular (periodic) interconnected microstructure // Glass Phys. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 412-418.
- 2. Matthey B., Kunze S., Hörner M., Blug B., van Geldern M., Michaelis A., Herrmann M. SiC-bonded diamond materials produced by pressureless silicon infiltration // J. Mater. Res. 2017. V. 32. № 17. P. 3362-3371.
- 3. Nesmelov D.D., Perevislov S.N. Reaction sintered materials based on boron carbide and silicon carbide // Glass Ceram. 2015. V. 71. № 9-10. P. 313-319.
- 4. Perevislov S.N., Shcherbak P.V., Tomkovich M.V. High density boron carbide ceramics // Refract. Ind. Ceram. 2018. V. 59. № 1. P. 32-36.
- 5. Perevislov S.N., Shcherbak P.V., Tomkovich M.V. Phase composition and microstructure of reaction-bonded boron-carbide materials // Refract. Ind. Ceram. 2018. V. 59. № 2. P. 179-183.
- 6. Гаршин А.П., Гропянов В.М., Зайцев Г.П., Семенов С.С. Керамика для машиностроения // М.: ООО Изд. «Научтехлитиздат». 2003. 384 с.

ТЕРМИЧЕСКАЯ И ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКИ КАК СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ СОЗДАНИЯ «ОДНОНАПРАВЛЕННЫХ» ГРАДИЕНТНЫХ СТРУКТУР В ТИТАНОВОМ СПЛАВЕ ВТ6 PROTECTIVE COATINGS FORMATION USING THERMAL AND THERMOCHEMICAL TREATMENT TO CREATE "UNIDIRECTIONAL" GRADIENT STRUCTURES IN VT6 TITANIUM ALLOY

Гвоздева О.Н.¹, Скворцова С.В.¹, Шалин А.В.¹, Степушин А.С.^{1,2}, Сарычев С.М.¹ Gvozdeva O.N., Skvortsova S.V., Shalin A.V., Stepushin A.S., Sarychev S.M.

¹ Россия ФГБОУ ВО «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)» (МАИ), e-mail gon7133@mail.ru

² Россия, войсковая часть 38994

Как правило, формирование структуры и свойств полуфабрикатов происходит в процессе их деформационной и последующей термической обработки. При этом по комплексу механических свойств такая структура не всегда удовлетворяет требуемым свойствам изделий, поэтому необходимо проводить дополнительную обработку. Например, в изделиях, испытывающих при эксплуатации циклические или динамические нагрузки, необходимо поверхностное преобразование структуры, при котором наблюдается плавный переход от одного типа структуры на поверхности к другому типу в центре [1-4]. Одним из инновационных способов создания таких структур может быть термоводородная обработка, основанная на обратимом легировании водородом [5, 6]. Благодаря различной диффузионной подвижности атомов водорода и основных легирующих элементов на поверхности полуфабриката или изделия создаётся мелкодисперсная структура, а в сердцевине сохраняется неизмененная пластинчатая структура. В серии работ [7, 8] была показана возможность применения термоводородной обработки для поверхностного формоизменения структуры полуфабриката. Это позволило в два раза увеличить предел выносливости материала, по сравнению с литым состоянием, при этом ударная вязкость снизилась всего на 15%. Но для изделий, испытывающих динамические нагрузки необходимо создание поверхностных «однонаправленных» градиентных структур необходима временная «защита» остальных сторон полуфабриката от проникновения водорода.

Настоящая работа является продолжением исследований, проводимых авторами в данном направлении [9, 10]. Исследования проводились на титановом сплаве ВТ6 одном из наиболее часто используемых в России (ВТ6с, ВТ6к, ВТ6ч) и за рубежом (Ті64, IMI318, TC4, SAT-64) [11]. В работах определены «защитные» свойства,

достоинства и недостатки оксидных покрытий при одностороннем наводораживающем отжиге. Показан принцип их работы при создании «однонаправленных» градиентных структур.

Цель настоящей работы заключалась в проведении сравнительного анализа различных способов «защиты» поверхности полуфабрикатов из сплава ВТ6 для создания в них «однонаправленных» градиентных структур с помощью термоводородной обработки.

Исследования проводили на образцах, вырезанных из горячекатаной плиты титанового сплава ВТ6, толщиной 12,5 мм. Химический состав плиты соответствовал требованиям стандарта ГОСТ 19807-91 [13].

Термическую обработку в воздушной атмосфере и в вакууме проводили в электропечи СНОЛ-2.2,5.1,8/10-ИЗ и Вега-ЗМ, соответственною Напыление нитрида титана проводили в установке «Булат-6». Толщину оксидного покрытия определяли методом измерения микротвёрдости на «косых» шлифах. Толщину нитридного покрытия определяли с помощью толщинометра Calotest методом шарового истирания. Наводороживающий отжиг осуществляли в установке Сивертса в среде чистого молекулярного водорода. Концентрацию вводимого водорода определяли по привесу с точностью 0,0001 г. Структуру исследовали на оптическом микроскопе AXIO Observer.A1m при увеличениях до 1000 крат. Глубину проникновения водорода определяли на металлографических шлифах по изменению микротвёрдости.

В исходном состоянии структура плиты из сплава ВТ6 однородна и представлена β-фазой и частично деформированными пластинами α-фазы. Для формирования крупнопластинчатой структуры все образцы были подвергнуты отжигу в β-области. Полученная структура так же однородна по сечению и представлена крупными β-зёрнами, окружёнными а-оторочкой с расположенными внутри а-пластинами, собранными в колонии.

На первом этапе работе было исследовано влияние времени изотермической выдержки при термической обработке в воздушной атмосфере и вакуумной ионно-плазменной обработке на стойкость и толщину покрытий, формирующихся на образцах из титанового сплава ВТ6. На основании ранее проведённых собственных исследований [10, 12] и с учётом обеспечения хорошей адгезионной прочности защитных покрытий окисление проводили при температуре 900°С, в течении от 1 до 4 часов, а напыление нитрида при 400°С, в течении от 5 до 30 минут.

Осмотр внешнего вида образцов после окисления и напыления нитрида показал, что на их поверхности образуются сплошное бездефектное оксидное и нитридное покрытия характерного коричневого и золотистожёлтого цвета, соответственно (рис. 1). Увеличение времени изотермической выдержки не оказывает существенного влияния на качество и цвет покрытий.



Рис. 1 Внешний вид оксидного покрытия (а) и нитридного покрытия (б) после изотермической обработки и после вакуумного отжига при 800°С в течении 1 часа

Секция I: Конструкционные материалы

Измерение толщины покрытия показало, что со всех шести сторон толщина оксидного покрытия примерно одинаковая. Увеличение времени окисления с 1 часа до 4 часов приводит к увеличению его толщины примерно в 2 раза (рис. 2 а). Следует отметить, что в процессе окисления происходит не только образование окалины, но и альфированного слоя твёрдого раствора а-фазы, насыщенного кислородом. Для нитридного покрытия было установлено, что его толщина с одной стороны примерно в 1,7 раза меньше чем на остальных пяти сторонах (рис. 3 а). Такое существенное различие в толщине формирующегося покрытия связано с ориентацией образца относительно катода в процессе напыления. Увеличение времени напыления с 5 минут до 30 минут приводит к увеличению толщины покрытия в 3,7 раза (рис. 3 а).

Первые этапы процесса наводороживающего отжига происходят в вакууме: образцы вакуумируют, нагревают до заданной температуры и проводят изотермическую выдержку для приведения системы в равновесие. Поэтому для оценки стойкости сформированных «защитных» покрытий все образцы были подвергнуты вакуумному отжигу (ВО) при температуре 800°С в течении 1 часа.

Анализ полученных результатов показал, что вакуумный отжиг приводит к частичному растворению оксидного покрытия, сформированного в процессе изотермической выдержки при 900°C в течение 1 часа, и к полному его сохранению после выдержки в течение 4 часов (рис. 1а). После вакуумного отжига наблюдается увеличение протяжённости окисленного слоя от 20 до 40% (рис. 2 б). Это обусловлено диффузией кислорода вглубь металла. В то же время обработка в вакууме не оказывает влияния на внешний вид (рис. 1б) и толщину нитридного покрытия при напылении в течение различного времени (рис. 3 б).

Таким образом, установлено, что лучшими защитными свойствами обладает оксидное покрытие, сформированное в процессе изотермической выдержки в воздушной атмосфере при температуре 900°С в течение 4 часов. А для нитридных покрытий время нанесения не оказывает влияние на их стойкость при последующей обработки в вакууме. Поэтому для оценки способности оксидных и нитридных покрытий «противостоять» проникновению водорода были выбраны покрытия, сформированные в процессе 4-х часового окисления при 900°С и 30-ти минутного напыления при 400°С.



Рис. 2 Толщина оксидного и альфированных слоёв после изотермического окисления в течении различного времени (a) и после вакуумного отжига при 800°С в течении 1 часа (б)





Рис. 3 Толщина нитридного покрытия после изотермического напыления в течении различного времени (а) и после вакуумного отжига при 800°С в течении 1 часа (б)

Выбор температуры и концентрации водорода для наводороживающего отжига проводился на основе полученных ранее фундаментальных закономерностей его взаимодействия с титановыми сплавами разных классов [5-7], а так же с учётом особенностей одностороннего поглощения водорода. Поэтому, наводороживание проводили при температуре 800°С до концентраций 0,3% — 0,5% водорода. Перед началом наводораживающего отжига с одной стороны образца удалялось оксидное покрытие с альфированным слоем и нитридное покрытие путём механической обработки. Следует отметить, что в случае удаления окалины выбор стороны не имел значения, в то время как для нитридного покрытия имел, его удаляли со стороны имеющую наименьшую толщину. Для того что бы не успевали протекать процессы диффузии основных легирующих элементов и перераспределение водорода сразу после завершения процесса поглощения проводили ускоренное охлаждение.

Проведённый анализ распределения микротвёрдости по сечению образцов после наводороживающего отжига показал, что с увеличением концентрации вводимого водорода глубина его проникновения со стороны свободной от «защитного» оксидного или нитридного покрытия изменяется по параболической зависимости (рис. 4). Причём при одной и той же концентрации водорода глубина преобразованной структуры больше на образце с нитридным «защитным» покрытием (рис. 4 а, б). Режим наводороживающего отжига обеспечивает условия, при которых практически весь водород концентрируется в приповерхностном слое образца, поэтому преобразование структуры происходит не по всему сечению, а только на определённую глубину (рис. 5). Поэтому по мере удаления от поверхности в глубь образцов вследствие снижения содержания водорода происходит закономерная последовательная смена структура. Так на образце с «защитным» оксидным покрытием на глубине 4000 мкм и с нитридным покрытием на глубине 6000 мкм структура уже не отличается от «исходного» отожжённого состояния (рис. 5).

Секция I: Конструкционные материалы



Рис. 4 Изменение глубины проникновения водорода со стороны без защитного (а, в) и «защитного» (в,г) оксидного (а,в) и нитридного (б,г) покрытия

Изучение структуры со сторон, «защищённых» оксидным покрытием, показало, что уже на расстоянии 100 мкм от поверхности образцов, предварительно наводороженных до 0,3% и 0,4% водорода формируется (α+β)структура, что свидетельствует о практически полном отсутствии проникновения водорода (рис. 4 в). А увеличение концентрации водорода до 0,5% приводит к частичному растворению оксидного покрытия и проникновению водорода и, как следствие, к формированию (α''+β)- структуры на глубину до 1000 мкм. Вероятно, именно с этим связано значительно меньшее увеличение толщины преобразованной структуры со стороны свободной от оксидного покрытия при 0,5% водорода по сравнению с 0,4% водорода (рис. 4а).

Исследование структуры и измерение микротвёрдости на образцах со сторон «изолированных» нитридным покрытием и предварительно наводороженных до 0,3% и 0,4% водорода показало аналогичные результаты. Проникновения водорода через нитридный слой не обнаружено (рис. 4 г). При концентрации 0,5% водорода, хоть и наблюдается его проникновение, однако его глубина составляет не более 200 мкм (рис. 4 г). Можно предположить, что для увеличения «защитных» свойств нитридного покрытия при больших концентрациях водорода необходимо увеличить его толщину за счёт времени.



Рис. 5 Изменение структуры по глубине образца после наводораживающего отжига при 800°С до концентрации водорода 0,4% со стороны свободной от оксидного (а) и нитридного (б) покрытия

Таким образом, проведенный сравнительный анализ «защитных» свойств оксидных и нитридных покрытий показал, что формирующееся при вакуумной ионно-плазменной обработке нитридное покрытие, которое в 100 раз тоньше, чем оксидное, практически не «пропускает» водород при новодороживающем отжиге. Следует отметить, что хотя технология нанесения нитридного покрытия более дорогостоящая по сравнению с технологией оксидирования, но за счёт существенно меньшей его толщины возможно не требуется его последующее удаление с готового изделия. Показано, что оба покрытия эффективно предотвращают проникновение водорода до концентраций не более 0,4%. Установлено, что при концентрации водорода более 0,4% нитридное покрытие имеет значительно выше «защитные» свойства по сравнению с оксидным покрытием. Показано принципиальная возможность «однонаправленного» преобразования структуры в плите из титанового сплава BT6 путём совместной термической или химико-термической обработки и наводороживающего отжига. Показано, что, варьируя концентрацией вводимого водорода можно получать различный по глубине слой с преобразованный структурой.

Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ на оборудовании которого были выполнены использования.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Кравченко В.И., Струк В.А., Костюкович Г.А., Овчинников Е.В. Новые материалы и технологии, применяемые при производстве карданных передач // Вестник белорусско-российского университета — 2006, №4(13), с. 91-99.

- 2. Ильин А.А., Скворцова С.В., Гуртовая Г.В., Ламзин Д.А., Влияние поверхностной и объёмной структуры на усталостные свойства титанового сплава ВТ20 // Авиационная промышленность — 2007, №4, с. 3-9.
- 3. Мыльников В.В. Анализ материалов и их свойств, применяемых для средств индивидуальной бронезащиты / Мыльников В.В., Абросимов А.А., Романов И.Д., Романов А.Д. //Технические науки, №9, 2014, с. 143-147.
- 4. Работоспособность броневых материалов / Анастасиади Г.П., Сильников М.В. // СПб.: Астерион, 2004. 624 с.
- 5. Колачев Б.А., Ильин А.А., Носов В.К., Мамонов А.М. Достижения водородной технологии титановых сплавов // Технология легких сплавов. 2007. №3. с. 10-26
- 6. Ильин А.А., Скворцова С.В., Мамонов А.М., Колеров М.Ю., Влияние водорода на фазовые и структурные превращения в титановых сплавах разных классов // Физико-химическая механика материалов. 2006. Т42, № 3. с. 33-39.
- 7. Ильин А.А., Скворцова С.В., Спектор В.С., Куделина И.М., Мамонтова Н.А. Создание градиентной структуры в титановом сплаве термоводородной обработкой // Технология легких сплавов. 2011. №, с. 37-41.
- 8. Mamonov A.M., Safaryan A.I., Agarkova E.O., Zhilyakova M.A. Analysis of the possibilities of transformation of lamellar structures of titanium and zirconium alloys by methods of thermohydrogen treatment Metal Science and Heat Treatment. 2018. T. 60. № 1-2. c. 80-88
- 9. Gvozdeva O.N., Shalin A.V., Stepushin A.S. The correlation among chemical composition, structure and mechanical properties in titanium alloys for the elements with increased dynamic ability // IOP Conference Series Materials Science and Engineering, Volume 709, Issue 1, pp. 1- 5.
- 10. Скворцова С.В., Гвоздева О.Н., Шалин А.В., Степушин А.С. Создание «линейной» градиентной структуры в титановом сплаве ВТ6 / Научно-технический журнал «Титан», №3, 2019, с. 25-31.
- 11. Ильин А.Н., Колачёв Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. Справочник. М.: ВИЛС МАТИ, 2009. 520 с.
- 12. Lukina E.A, Kollerova M.Y, Meswania J, Panin P.V, Khona A.V., Blunn G. The influence of TiN and DLC deposition on the wear resistance of Nitinol Ti6AI4V combination for the medical application / Materials Today: Proceedings 4 (2017) 4675–4679.
- 13. ГОСТ 26492-85. «Прутки, катанные из титана и титановых сплавов. Технические условия» М.: Издательство стандартов 32 с.

ДЕСИЛИЦИРОВАНИЕ МАХ ФАЗЫ TI_3SIC_2 В ГАЗОВОЙ АТМОСФЕРЕ СО DESILICONIZATION OF TI_3SIC_2 MAX PHASE IN A CO GAS ENVIRONMENT

Грасс В.Э., Истомин П.В., Истомина Е.И., Надуткин А.В. Grass V.E., Istomin P.V., Istomina E.I., Nadutkin A.V. Россия, Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, vegrass@mail.ru

Конструкционная керамика на основе MAX фазы Ti₃SiC₂ считается одним из наиболее перспективных материалов для жёстких условий эксплуатации. Помимо термической стабильности и высоких прочностных характеристик, такая керамика должна иметь хорошие антикоррозионные свойства, в частности, она должна быть устойчива к действию агрессивных газов при высоких температурах. В этой связи возникает необходимость в изучении высокотемпературной химической устойчивости Ti₃SiC₂ в различных газовых средах. В данной работе проведено исследование высокотемпературной коррозии конструкционной керамики на основе MAX фазы Ti₃SiC₂ в атмосфере газа CO. Установлено, что в результате циклической экспозиции керамических образцов в газовой атмосфере, содержащей CO, при температуре 1300 – 1500 °C и продолжительности каждого цикла 10 – 15 мин на поверхности образцов происходит формирование коррозионного слоя. Показано, что коррозионных слой имеет сложное строение с чётко выраженным внешним плотноспечённым подслоем, состоящим из частиц β-SiC и TiC субмикронного размера, и внутренним пористым подслоем, содержащим только микрочастицы TiC. Показано, что коррозия сопровождается выделением газа SiO, который в последующем участвует в образовании фазы β-SiC во внешнем подслое. С ростом внешнего подслоя скорость коррозии замедляется. Предложенный механизм коррозии включает два химических процесса – десилицирование MAX фазы Ti₃SiC₂ по реакции (1) и рост β-SiC из газовой фазы по реакции (2):

$$Ti_{3}SiC_{2} + CO_{(ra3)} = 3TiC + SiO_{(ra3)}$$
(1);

$$SiO_{(ra3)} + 3CO_{(ra3)} = SiC + 2CO_{2(ra3)}$$
(2).

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о низкой химической устойчивости МАХ фазы Ti₃SiC₂ к действию газа CO при температурах выше 1300 °C. Соответственно, важным практическим результатом проведённого исследования является заключение об ограниченном применении керамики на основе MAX фазы Ti₃SiC₂ в узлах и агрегатах технических систем, подверженных воздействию газовых сред с высоким содержанием газа CO при высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-08-00131) с использованием оборудования Центра коллективного пользования "Химия" Института химии ФИЦ Коми научного центра УрО РАН.

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРОШКА AL₂O₃-MGO-Y₂O₃ RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AL₂O₃-MGO-Y₂O₃ POWDER

Гуменникова Е.А.^{1,2}, Титов Д.Д.¹, Похоренко А.С.³, Щербакова Г.И.³, Сенина М.О.², Лысенков А.С.¹ Gumennikova E. A. ^{1,2}, Titov D. D. ¹, Prokhorenko A. S. ³, Shcherbakova G. I. ³, Senina M. O. ², Lysenkov A. S. ¹. ¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mitytitov@gmail.com ² Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, gum.e@yandex.ru ³ Россия, АО "Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений"

В современном мире огромным спросом пользуются керамические материалы на основе Al₂O₃. Благодаря комплексу ценных свойств, таких как высокая химическая стойкость, твердость, термостойкость, корундовая керамика находит широкое применение в различных областях техники. Однако такая керамика также имеет ряд недостатков: высокая чувствительность к абразивному воздействию, низкая трещиностойкость, что ограничивает ее применение в качестве конструкционного материала. Для повышения механических свойств добавки в виде индивидуальных чистых оксидов или комбинированного состава.

Известно, добавка MgO в количестве 0,3-1 масс.% существенно влияет на кристаллизацию Al₂O₃, размер кристаллов в такой керамике не превышает 15 мкм, но не приводит к снижению температуры спекания [1]. Введение в состав керамической шихты оксида иттрия, как правило, приводит к значительному снижению температуры спекания керамики, содержащей оксид алюминия [2]. Также в работе [3] было показано, что введение добавок MgO и Y₂O₃ оказывает положительное влияние на механические свойства и микроструктуру

алюмооксидной керамики, причем эффективна именно композитная добавка, включающая MgO и Y₂O₃, а не отдельно MgO или Y₂O₃.

В данной работе были получены керамообразующие органомагнийоксаниттрийоксаналюмоксаны, которые в процессе пиролиза на воздухе, приводят к образованию высокочистого керамического порошка на основе смеси оксидов алюминия, иттрия и магния заданного состава xMgO·yAl₂O₄·zY₂O₃[4]. Пиролиз проводили при 700°, 800° и 900°С. Порошки были охарактеризованы ДСК, РФА, БЭТ, СЭМ и гранулометрическим анализом. Были исследованы реологические свойства тройной системы Al₂O₃-MgO-Y₂O₃, по методике описанной нами ранее в работе [5]. Рассчитаны модуль сжимаемости и коэффициент сжимаемости, исходя из полученных данных, были построены кривые зависимостей «напряжение-деформация» для различных температур термолиза.

Проанализировав полученные данные, можно сделать вывод, что температура пиролиза незначительно влияет на реологические свойства.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-39.2019.3.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Балкевич В. Л. Техническая керамика. 1968.
- 2. Бугаева А. Ю. влияние оксида иттрия на свойства двойных алюминийсодержащих оксидов и керамики на их основе //Челябинск. 2003. С. 2.
- 3. Liu H. H. et al. Effects of MgO and Y2O3 on the microstructure and mechanical properties of Al2O3 ceramics //Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2014. – T. 589. – C. 572-577.
- 4. Стороженко П. А. и др. Органоалкоксиалюмоксаны и бескремнеземное связующее на их основе //Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43. – №. 3. – С. 373-382.
- Gumennikova E. A. et al. Rheological properties of MgAl2O4 obtained from preceramic organomagnesiumoxanealumoxanes //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2019. – T. 1347. – №. 1. – C. 012062

ИССЛЕДОВАНИЕ СФС ПАЯНОГО СОЕДИНЕНИЯ СТАЛИ С ВОЛЬФРАМОМ ЧЕРЕЗ ТА И ЛЕНТОЧНЫЙ ПРИПОЙ TI-ZR-4BE

STUDY OF SPS OF A SOLDERED COMPOUND OF STEEL WITH TUNGSTEN THROUGH TA AND AMORPHOUS FOILS TI-ZR-4BE

Гурова Ю.А., Сучков А.Н., Бачурина Д.М., Севрюков О.Н.

Gurova Y.A., Suchkov A.N., Bachurina D.M., Sevryukov O.N.

Россия, Москва, Национальный Исследовательский Ядерный Университет «МИФИ», Violinarus@inbox.ru

Ядерный реактор ДЕМО считается следующим шагом к созданию промышленной термоядерной электростанции; его концептуальные планы в реальное время разрабатываются всеми основными лидирующими в этом вопросе государствами мира [1-4]. Строительство DEMO вполне вероятно в 30-х годах текущего века, в зависимости от успеха и результатов программы ITER. Любой план индивидуален и имеет свои особые технические решения актуальных проблем, но каждый из них подразумевает наличие первой стенки, которая считается одним из весомых конструкционных составляющих. В этом случае материалом, обращенным к плазме (ОПМ) будет являться вольфрам, а малоактивируемая ферритно-мартенситная сталь обеспечит необходимую конструкционную прочность. Прямое соединение вольфрама и стали практически невозможно из-за значительных различий их физических свойств, в частности различных коэффициентов линейного термического

расширения (КТР), что может привести к возникновению больших остаточных напряжений во время охлаждения, и в результате к разрушению соединения.

В настоящей работе рассмотрено применение высокотемпературной пайки быстрозакаленными ленточными сплавами-припоями, а для компенсации напряжений рассмотрено применение танталовой проставки. Получено паяное соединение ЭК-181//TiZr4Be//Ta//TiZr4Be//W по режимам №1) 900 ° С 30 мин, №2) 950 ° С 30 мин, №3) 1100 ° С 60 мин + 720 ° С 180 мин, последний соответствует традиционной термической обработке (TTO) стали ЭК- 181 [5].

В работе приведены результаты исследований микроструктуры паяного шва ЭК-181//TiZr4Be//Ta, представлен анализ паяного шва Ta//TiZr4Be//W.

Изучили распределение микротвердости HV0,1 (нагрузка 100 H, время выдержки 15 c) в поперечном сечении паяного шва на микротвердомере Vickers FM-800 (Future-Tech).

На рисунке 1 представлены микроструктуры паяных швов и распределение микротвердости паяных соединений ЭК-181//TiZrBe//Ta//TiZrBe//W, полученных по режимам (1, 2 и 3). Сравнивая структуры паяного шва со стороны ЭК-181/Та видно, что при увеличении температуры пайки происходит формирование игольчатой структуры, причем, чем больше это увеличение, тем больше размер структуры. Со стороны Ta/W при режимах на 900 °C и 950 °C формируются по виду одинаковые фазы, при режими TTO диффузионая область увеличивается.

Со стороны ЭК-181/Та при увеличении температуры пайки происходит незначительное уменьшение твердости, причем для режимов 1 и 2 пик твердости имеет одинаковое значение 900 мгс/мм², для режима 3 максимально значение примерно уменьшилось до 800 мгс/мм². Для паяного шва со стороны Ta/W твердость незначительно увеличивается, возможно выделение твердых фаз, но при этом увеличивается хрупкость. Причем можно заметить, что максимальные значения для 1 и 2 режимов имеет одинаковые значения, а для 3 режима пик твердости уменьшяется примерно на 200 мгс/мм². При переходе к режиму TTO видно, резкое увеличение диффузионной области со стороны и вольфрама, и стали, можно увидеть строчечную структуру, которая расположена у паянного шва со стороны Ta/W. Микротвердость в паяных швах достигает значений 800 HV_{0.1}, тем не менее не обнаружено формирование микротрещин.



950 С / 30мин / ТіZr4Be 70 мкм



TTO / TiZr4Be 70 мкм



Рис. 1 Микроструктуры паяных швов и распределение микротвердости паяных соединений ЭК-181//TiZrBe//Ta//TiZrBe//W, полученных по режимам (сверху вниз) : 1) 900°С, 30мин, 2) 950°С, 30мин, 3) 1100 °C мин,720 °C 180 мин (ТТО)

Методом микрорентгеноспектрального анализа на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 XVP получены карты распределения химических элементов в паяном шве.

Установлено, что происходит растворение компонентов стали в расплаве припоя — железа и хрома по идентичным областям (линии 1 на рисунке 2). Иглообразные выделения (линия 2) представляют собой фазы на основе тантала, о чем говорит цветовой контраст. При этом концентрация Ті и Zr в данной фазе ниже, чем в межфазном пространстве (линия 3). Выявлено что именно в фазах, расположенных по линии 3 происходит растворение железа и хрома.

В области 4 выявлено равномерное скопление циркония, при чем титан распределен локально, что говорит о формировании многофазной области с наличием фаз на основе титана и циркония в различной концентрации.

На рисунке 3 представлены микроструктуры паяных швов Ta//TiZr4Be//W, полученных по трем режимам. Можно выделить три области (справа налево): 1) однофазная область, 2) механическая смесь, 3) столбчатая структура. С увеличением температуры пайки происходит изменение выделенных областей. Область 1. При режиме 900⁰/30 мин в области 1 наблюдается наличие фазы овальной формы, которая выкрашивается при полировке. При режиме 950⁰/30 мин последняя фаза не наблюдается, область 1 полностью гомогенная. При режиме TTO в области 1 происходит выделение частиц дендритной формы.

Область 2. С увеличением температуры увеличивается толщина данной зоны.

Область 3. С увеличением температуры от 900 °С до 950 °С происходит удлинение фазы, при достижении 1100 °С столбчатая структура визуально неотделима от области 2.

МРСА анализ позволяет определить, что со стороны Эк-181/Та игольчатая структура представляет собой твердый раствор тантала, а строчечная скорее всего является твердым раствором титана. Со стороны Ta/W можно выделить ферритную область с содержанием Fe 82,68 ат. %, далее область Zr с небольшим содержанием Ti 6,83 ат.%, затем область с примерно одинаковы содержанием Zr 35,08 ат.%, Fe 25,19%, Ti 28,03 ат.%, игольчатая структура представляет собой раствор тантала.



Рис. 2 Карты распределения компонентов в паяном шве ЭК-181//TiZr4Be//Ta



в)

Исследование выполнено при финансовой поддержке совета по грантам Президента Российской Федерации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ellwood G et al., Progress in the engineering design and assessment of the European DEMO first wall and divertor plasma facing components//Fusion Engineering and Design, 2016, C.917–924
- 2. Субботин М.Л., Курбатов Д.К., Филимонова Е.А., Обзор состояния исследований демонстрационных термоядерных реакторов в мире// Термоядерный синтез, 2010, вып. 3. С. 55-74.
- 3. Kenji T., Satoshi N., Satoshi K. and Kenkichi U., Conceptual Design of Tokamak High Power Reactor//Journal of Plasma and Fusion Research, 2002, C.1218- 1230
- 4. Di Pace L., Natalizio A., Rizzello C. and Kalyanam, Analysis of the SEAFP Reactor Fuel Cycle // Journal of Fusion Energy, 1997, C.55-65.
- 5. Леонтьева-Смирнова М.В. и др., Микроструктура и механические свойства малоактивируемой ферритно-мартенситной стали ЭК-181 (RUSFER-EK-181)// Перспективные материалы, 2006, том 6. С. 40–52.

АРМИРОВАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИТА (MO_{0.5}NB_{0.5})SI₂ ДОБАВКОЙ SI₃N₄ REINFORCEMENT OF CERAMIC COMPOSITE (MO_{0.5}NB_{0.5})SI₂ WITH SI₃N₄ ADDITIVE

Данилин К.Д.^{1,2}, Титов Д.Д.¹, Милосердов П.А.³, Лемешев Д.О.², Лысенков А.С.¹ Danilin K. D. ^{1,2}, Titov D. D. ¹, Miloserdov P. A. ³, Lemeshev D. O. ², Lysenkov A. S. ¹.

¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, mitytitov@gmail.com

² Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, dankir98@yandex.ru

³Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН

Керамические материалы хорошо зарекомендовали себя благодаря обширному набору положительных качеств, как хорошая коррозионная стойкость, возможность работать в агрессивных средах не окисляясь, помимо электроизоляционных свойств, определенные керамические композиты обладают высокой электрической проводимостью, сопоставимой с проводимостью некоторых металлов. Однако существует ряд характеристик, накладывающих ограничения в применении таких материалов, например, хрупкость, ползучесть при высоких температурах, а также относительно невысокая прочность некоторых керамических составов [1].

Например, дисилицид молибдена MoSi₂ используется как материал для создания нагревателей, способных работать в окислительной атмосфере при температуре поверхности 1800 °C, что возможно благодаря образованию на поверхности защитной пленки из SiO₂ [2]. Нагреватели, изготовленные из чистого дисилицида молибдена, обладают очень низким удельным сопротивлением, что означает потребление энергии большой мощности. В работе [3] было показано, что твердые растворы MoSi₂ с дисилцидом ниобия NbSi₂ обладают большим сопротивлением, что является более предпочтительным для изготовления нагревателей. Однако, такой керамический композит обладает невысокой прочностью при изгибе, а также большим значением ползучести при высокой температуре, что сильно ограничивает использование такого материала в качестве нагревательного элемента в высокотемпературных агрегатах. Для упрочнения такого композита может быть использована добавка β-Si₃N₄, так как керамика из такого материала может работать при температуре 1400-1600 °C в окислительной атмосфере и имеет высокую прочность при изгибе 800-1200 ГПа.

В данной работе проводились исследования влияния армирующей добавки Si₃N₄ на физико-химические свойства керамического композита состава (Mo_{0.5}Nb_{0.5})Si₂. В качестве исходного сырья использовали порошки MoSi₂ и NbSi₂, которые смешивались в соотношении 50/50, для сравнения взяли второй порошок, полученный методом CBC. К выбранным и подготовленным составам путем смешения в планетарной мельнице добавляли 1, 5, 10 масс. % β-Si₃N₄. Готовые образцы получали методом горячего прессования при температуре 1750 °C. На полученных образцах проводили последующие изучения физико-химических свойств. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания, наиболее плотным является CBC-образец с 1 масс. % добавки. Удельное электрическое сопротивление измеряли четырех зондовым методом, показано, с увеличением содержания Si₃N₄ наблюдается рост удельного сопротивления. Прочность измеряли методом трехточечного изгиба. По полученным значениям построили графики зависимостей прочности, плотности и удельного электрического сопротивления армирующей добавки Si₃N₄ в керамическом композите состава (Mo_{0.5}Nb_{0.5})Si₂.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант Мол_а 18-38-00327).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Гузман И.Я. Химическая технология керамики: Учебное пособие // Москва, 2003.514 с.
- 2. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. М: Металлургия, 1979, стр. 271
- K.D. Danilin, D.D. Titov, A.S. Lysenkov, Yu.F. Kargin, S.V. Fedorov and P A Miloserdov Physical and chemical properties of composite (Mo1-xNbx)Si2 // 2019 J. Phys.: Conf. Ser. 1347 012053 (doi:10.1088/1742-6596/1347/1/012053)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОТРОПНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИЭФИРОВ В КАЧЕСТВЕ ТЕРМОСТОЙКИХ МАТЕРИАЛОВ

INVESTIGATION OF THERMOTROPIC AROMATIC POLYESTERS AS THE HEATRESISTANT MATERIALS

Дебердеев Т.Р., Каримова Л.К., Ахметшина А.И., Гришин С.В., Кочемасова Д.В. Deberdeev T.R., Karimova L.K., Akhmetshina A.I., Grishin S.V., Kochemasova D.V.

Российская Федерация, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», deberdeev@mail.ru

Термостойкими полимерными материалами считаются высокомолекулярные соединения, сохраняющие неизменными физические и эксплуатационные свойства при температурах, превышающих 250-300 °C. Устойчивости макромолекул к высоким температурам способствует наличие в структуре химических связей с высокой энергией диссоциации, таких как кратные связи и связи углерод-гетероатом. Одним из видов термостойких полимеров, известных сочетанием уникальных реологических, прочностных и теплофизических свойств, являются жидкокристаллические (ЖК) полимеры с мезогенными фрагментами в основной цепи [1]. Исходя из структуры основной цепи, такие материалы могут относиться к классам полиэфиров, полиамидов, полиэфирамидов, полиимидов и т.д.

В настоящее время термотропные ЖК полиэфиры известны как перспективный класс термопластов для получения новых материалов многоцелевого назначения. Интерес к ним обусловлен наличием следующих ценных свойств: низкой вязкости расплавов, что делает возможным изготовление тонкостенных изделий сложных форм, низкого коэффициента термического расширения (и высокой стабильности размеров изделий), высокой огнестойкости по FST-параметрам (горючесть, дымовыделение, токсичность продуктов горения), высокой упругопрочностных свойств с возможностью их регулирования (самоупрочнение, самоармирование молекулярных композитов), высокой трещиностойкости (ударной вязкости), высокой деформационной устойчивости при нагреве, химической устойчивости к агрессивным средам, растворителям, низкого водопоглощения, высокой устойчивости к УФ- и ионизирующим излучениям, анизотропных оптических и диэлектрических свойств. При оптимальном подборе сомономеров возможна их переработка при повышенных температурах (порядка 300 °C), что позволяет изготавливать самоармированные термостойкие изделия. Низкая вязкость расплавов позволяет с меньшей затратой материала отливать тонкостенные миниатюрные изделия с высокой производительностью.

В настоящей работе методом высокотемпературной растворной поликонденсации синтезированы три вида термотропных ЖК полиэфиров, содержащих в своей структуре 4оксибензойное звено. Структурные формулы полученных ароматических полиэфиров представлены на рисунке 1.

ИК-спектры были получены на Фурье-спектрометре «ИнфраЛЮМ ФТ-08» методом нарушенного полного внутреннего отражения. Мезоморфные свойства полимеров изучались с использованием методов ДСК (TGA/DSC 3+, Mettler Toledo) и оптической поляризационной микроскопии (Полам P-312). Термическая стабильность образцов определялась методом термогравиметрического анализа на дериватографе TGA/DSC 3+ (Mettler Toledo).



Рис. 1 Структурные формулы ароматических полиэфиров, исследованных в данной работе.

Анализ структуры термотропных полиэфиров проводился методом ИК-спектроскопии, результаты которого приведены на рисунке 2. В спектрах термотропных полиэфиров присутствуют валентные колебания карбонильной группы в области примерно 1732 см⁻¹, что существенно отличается от валентных колебаний карбонила в составе 4гидроксибензойной кислоты (4-ГБК), проявлявшихся при 1670 см⁻¹. Валентным колебаниям ароматического кольца соответствуют широкие полосы в области 1569-1627 см⁻¹, 1478-1530 см⁻¹. Характерные полосы 1160 см⁻¹ и 1050-1065 см⁻¹ отвечают за валентные колебания Аг-ОС связи, а поглощение в области 1300-1250 см⁻¹ обусловлено присутствием С-О-С связи в сложных эфирах.



Рис. 2 ИК-спектры ароматических полиэфиров С-1 (спектр 1), С-2 (спектр 2), С-3 (спектр 3).

Молекулярная масса синтезированных образцов определялась методом анализа концевых сложноэфирных групп по данным ИК-спектроскопии. Было установлено, что валентные колебания карбонильной группы в составе концевых групп и внутри макромолекулы наблюдаются при различных частотах в виде полос 1695 см⁻¹ и 1740 см⁻¹, соответственно. Среднечисловую молекулярную массу определяли по формуле:

$$\mathsf{M} = \frac{1}{\frac{D_1 \cdot K_2}{D_2 \cdot K_1}} \cdot M_0$$

где M_0 – молекулярная масса одного элементарного звена; D_1 и D_2 – оптические плотности полос поглощения 1695 см⁻¹ и 1740 см⁻¹; K_1 и K_2 – коэффициенты поглощения при волновых числах 1965 см⁻¹ и 1740 см⁻¹.

Путем построения калибровочного графика для смесей фениловый эфир 4-ГБК с ароматическими полиэфирами было установлено соотношение. $\frac{\kappa_2}{\kappa_1} = 0,444$

Рассчитанные молекулярные массы ароматических полиэфиров приведены в таблице 1.

Фазовое поведение ароматических полиэфиров при различных температурах, исследуемое методом ДСК, представлено на рисунке 3. Для поли(*п*-оксибензоила) обнаружен единственный экзотермический пик, сопровождающийся изменением орторомбической кристаллической модификации на псевдогексагональную упаковку макромолекул при температурах свыше 330-335 °C [2]. На термограмме ДСК для С-2 отчетливо проявляются три экзотермических пика с максимумами при 140,4 °C, 159,0 °C и 169,5 °C, отвечающих за плавление кристаллической фазы и образование мезофазы, изменение типа ЖК-упорядочивания (предположительно) и процесс изотропизации, соответственно.



Рис. З Кривые ДСК ароматических полиэфиров, исследованных в данной работе.

Данные, полученные методом оптической поляризационной микроскопии, подтверждают наличие оптической активности образца C-2 в диапазоне температур 140-170 °C (рисунок 4).



Рис.4 Изображения образца С-2 при температуре 140 °С в обычном (а) и поляризованном свете (б).

Для термограммы сополиэфира C-3, в составе которого присутствует бисфенол A со гипкоцепной спейсерной развязкой, характерны две эндотермы — широкий пик в температурном интервале 130-250 °С и пик при 277,1 °С. В процессе нагрева C-3 вначале претерпевает процесс плавления кристаллической фазы и формирования мезофазы в достаточно широком диапазоне температур, что указывает на значительную неоднородность макромолекул по размерам. Согласно данным исследования оптических свойств, просветление

образца C-3 происходит при 250 °C, а температурный интервал существования мезофазы приходится на 140 — 250 °C.



Рис. 5 Изображения образца С-3 при температуре 170 °С в обычном (а) и поляризованном свете (б).

Термические свойства полимерных материалов взаимосвязаны с их химический структурой. Так, термическая стабильность материала значительно повышается при наличии в полимере кратных связей. Так, в структуре поли(*п*-оксибензоил)а чередуются ароматические фрагменты и сложноэфирные группы, что позволяет ожидать высокой термической стабильности данного материала.

Термическая стабильность ароматических полиэфиров была исследована методом термогравиметрического анализа, результаты которого приведены на рисунке 6. По кривым ТГА были определены следующие показатели: температура начала деструкции T₀, температура максимальной скорости потери массы T_{dm} и энергия активации термодеструкции E_a. Температура начала термической деструкции T₀ составила 323, 250 и 272 ПС для C-1, C-2 и C-3, соответственно.



Рис. 6 ТГ- кривые для ароматических полиэфиров, полученных в данной работе.

Предполагалось, что процесс термического распада макромолекул обусловлен реакцией первого порядка, поэтому расчеты кинетических параметров термодеструкции проводили по методу Горовица-Метгера [3]. Согласно данному методу энергию активации термодеструкции определяют по следующей формуле:

$$\ln[\ln(1-\alpha)^{-1}] = \frac{E_t\theta}{RT_{dm}^2},$$

где α-потеря массы, мг;

 E_t — энергия активации термосдеструкции, кДж/моль; T_{dm} - температура максимальной скорости потери массы, °C; Θ =T-T_{dm};

R- универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль К).

Энергия активации определялась по углу наклона графика зависимости In[In(1-α)-1] от

Ө и приведена в таблице 1.

Образец	Молекулярная масса, г/моль	Е _t , кДж/моль	Т ₀ , °С	Tdm, oC
C-1	1100	341	323	528
C-2	9100	253	250	485
C-3	3400	289	272	496

Таблица 1. Термические свойства ароматических полиэфиров

Из данных таблицы 1 видно, что энергия активации термической деструкции, температура начала термодеструкции и температура максимальной скорости термодеструкции снижаются в ряду C-1>C-3>C-2, что коррелирует с химической структурой синтезированных образцов [4]. Таким образом, поли(*п*-оксибензоил) проявляет максимальную среди прочих образцов стойкость к воздействию высоких температур. Однако, следует отметить, что он не перерабатывается стандартными для термопластов методами, что нужно учитывать при выборе материала для изготовления конкретного вида изделий. Термотропные полиэфиры C-2 и C-3 перерабатываются при температурах существования ЖК-фазы, то есть при 140-170 °C и 140-250 °C. Наибольшая термостойкость из них характерна для C-3, имеющего в своем составе большее содержание ароматических фрагментов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Михайлин Ю.А.Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы. СПб.: Профессия, 2006. 624 с.
- 2. Kricheldorf H.R., Schwarz G. Phase transitions and melting of poly(4-hydroxybenzoate)// Polymer, 1990, vol.31. P. 481–485.
- 3. Kim J.Y. Carbon Nanotube-Reinforced Thermotropic Liquid Crystal Polymer Nanocomposites // Materials, 2009, vol. 2. P. 1955-1974.
- 4. Дебердеев Т.Р., Ахметшина А.И., Каримова Л.К., Игнатьева Э.К., Дебердеев Р.Я., Берлин А.А. Термостойкие полимерные материалы на основе жидкокристаллических соединений
- 5. // Высокомолекулярные соединения. Серия С, 2020, Т.62. №2. С.145-165.

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОРУНДА, УПРОЧНЁННЫХ ДИСПЕРСНЫМИ ФАЗАМИ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИДОВ НИКЕЛЯ И ТИТАНА

Евдокимов В.Ю., Тютькова Ю.Б., Егоров А.А., Пруцков М.Е., Овсянников Н.А., Аладьев Н.А., Лысенков А.С., Смирнов В.В., Фомин А.С., Баринов С.М., Чхетиани П.Д.

Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия, acd313@imet.ac.ru

Высокотемпературным спеканием и горячим прессованием получены керамические композиционные материалы на основе корунда, содержащие упрочняющие частицы никеля и алюминида никеля.

Из исходных материалов - сульфата никеля, алюмоаммиачных квасцов и порошка алюминида никеля NiAl (2,15% Мо) - был получен порошок AI₂O₃-Ni. Проведен синтез лигатуры AI2O3 — MoO3 с заданнным содержанием MoO3 по следующей методике. Для синтеза лигатур использовали способ жидкофазного гидролиза вторбутоксида алюминия (ВБА) аммиачным раствором парамолибдата аммония (ПМА). Для этого в расчетное количество ВБА при интенсивном перемешивании порциями вводили предварительно подготовленный водный раствор ПМА в 3% аммиаке. Время гидролиза 25-30 мин. Мольное соотношение ВБА: вода составляло 1:10. Содержание МоОЗ в лигатурах составляло от 10 до 35 % масс. Затем из полученной суспензии при температуре 100 С отгоняли водно-спиртовую смесь. Полученный продукт просушивали при 110-120 С в течении 3 часов. Последняя стадия-термообработка при 900 С. Время обработки — 2 часа. После термообработки получены образцы лигатур AI2O3 — MoO3 с содержанием MoO3 от 6 до 16 %масс. В полученный матричный порошок вводили порошок NiAI, измельченный в планетарной мельница до 1-2,5 мкм. Полученные составы порошковых смесей для AI₂O₃-2,2 об.% Ni и AI₂O₃-6,5 об.% Ni содержали от 5 до 40 об.% NiAI. Дисперсные частицы вводили в состав керамических матриц механическим смешением порошковой шихты. Спеканием в вакууме получены материалы на основе корунда и муллита с дисперсными частицами TiAI и Ti₃AI — при температурах до 1350°С; с дисперсными частицами NiAI и Ni₃AI — при температурах до 1450°С, соответственно. Горячим прессованием получены образцы материалов на основе Al₂O₃ и муллита с дисперсными частицами TiAl и Ti₃Al – при температурах до 1450°С; с дисперсными частицами NIAI и Ni₃AI — при температурах до 1570°С соответственно.

Образцы прессовали при давлении 100 МПа (балочки 5×5×40 мм). Проведено спекание в вакууме (1500°С, 2 ч). При температурах 1500, 1550 и 1570°С проведено горячее прессование (30 МПа) в вакууме в графитовых пресс-формах. По результатам механических испытаний выбраны образцы для оценки трещиностойкости (SENB-тип, прямой боковой надрез). После высокотемпературного спекания КМ на основе AI2O3- NiAI имеют прочность при изгибе до 200 МПа при 20оС при содержании Ni3AI 40 об.% в композиции AI2O3 - 20 об.% NiAI/Ni3AI. Максимальная прочность при изгибе при 20оС образцов на основе AI2O3-TiAI составила180 МПа при содержании Ti3AI 40 об.% в композиции AI2O3-20 об.% TiAI/Ti3AI.

Поскольку спекание материалов системы при 1500°С - спекание системы с нерастворимыми компонентами, то с увеличением содержания NiAl от 10 до 40 об.% трещиностойкость спеченных в вакууме образцов повышается от 2,5 до 2,73 МПа×м1/2, при содержании Ni - 6,5 об.% и от 2,5 до 2,8 МПа×м1/2 при 2,2 об.% Ni. При увеличении содержания NiAl, одновременно с повышением трещиностойкости, наблюдался рост пористости образцов с 10 до 15%.

На стандартной машине трения типа Амслер, модернизированной в ИМАШ РАН, исследованы трибологические характеристики КМ AI2O3-20 об.%TiAI по схеме трения «колодка-ролик». Сравнивались износостойкости пар трения КМ-Ст45 (HRc50) и Ст3-Ст45. В условиях небольшой продолжительности единичных опытов, износостойкость колодки из AI2O3-20 об.%TiAI в среднем почти в 400 раз превосходит износостойкость колодки из AI2O3-20 об.%TiAI в среднем почти в 400 раз превосходит износостойкость колодки из Craли 3. Скорость изнашивания материалов на основе корунда и муллита, упрочненных дисперсными частицами TiAI, составила 0,8 мкм/ч и 0,5 мкм/ч соответственно, т.е. данные материалы обладают повышенной износостойкостью.

Для функциональных материалов, полученных горячим прессованием, характерны более высокие величины трещиностойкости и плотности. Наибольшая величина трещиностойкости достигнута для образцов материалов, содержащих 2,2 об.% Ni и 40 об.% NiAl. Для температуры горячего прессования 1500°C она составила 4,5 MПа×м^{1/2}, для 1550°C - 4,9 MПа×м^{1/2} и для 1570°C - 5,4 MПа×м^{1/2}. Повышение трещиностойкости обусловлено понижением величины пористости материалов. Пористость образцов при температурах горячего прессования 1500,1550 и 1570°C составляла – 11; 7 и 0,7 % соответственно. Содержание Ni в композите влияет на трещиностойкость – при содержании Ni, равным 6,5 об.%, при температуре горячего прессования 1570°C трещиностойкость возрастала с увеличением содержания NiAl от 3,1 МПа×м^{1/2} (10 об.% NiAl) до 3,8 МПа×м^{1/2} (40 об.% NiAl). Более выраженная зависимость величины трещиностойкости материалов от содержания NiAl наблюдается для композитов, содержащих 2,2 об.% Ni – происходит резкое повышение трещиностойкости от 3,4 до 5,3-5,4 МПа×м^{1/2} при увеличении содержания интерметаллида от 5 до 40 об.%.

КМ на основе Al₂O₃- NiAl, полученные ГП, имеют прочность при изгибе до 20 МПа — при содержании Ni₃Al 40 об.% в композиции Al₂O₃ - 20 об.% NiAl/Ni₃Al при комнатной температуре. Композиционный материал с корундовой матрицей, содержащий частицы TiAl/Ti₃Al, имеет прочность до 380 МПа при комнатной температуре и 730 МПа при 800°С, что превышает прочность корундовой керамики в 1,5-2 раза при данной температуре. Наибольшее упрочнение достигается при содержании Ti₃Al 40 об.% в композиции Al₂O₃-(20 об.%TiAl/Ti₃Al). Величины пористости образцов данных КМ, полученных при 1360, 1400, 1450°С, составили 11, 7 и 1% соответственно.

Для образцов композитов с большим содержанием Ni (6,5 об.%) рост величины трещиностойкости, вероятно, связан с пластичностью Ni, повышающей величину критического коэффициента интенсивности напряжений при разрушении. Эффект повышения величины трещиностойкости наиболее выражен при высокотемпературных испытаниях от 20 до 800°С, когда трещиностойкость композита, содержащего 6,5 об.% Ni и 40 об.% NiAI, возрастает при режиме испытаний 500°С до 7,36 МПа×м^{1/2}, что почти в 1,5 раза превышает трещиностойкость данной керамической матрицы при комнатной температуре (рис.1).



Рис.1. Зависимость трещиностойкости композита [AI2O3-6,5об.%Ni] — 40 об.% NiAI (2,15% Мо) от температуры испытаний.



Рис 2. Распределение упрочняющей дисперсной фазы Мо в матрице корунда: а) 30% МоОЗ в исходной лигатуре Al2O3 — MoO3, содержание Мо — 19,13 вес.%, Твосст.H2 = 900 С, tвосст.H2 = 30 мин.; б) 20% МоОЗ в исходной лигатуре Al2O3 — MoO3, содержание Мо — 10,48 вес.%, Твосст.H2 = 900 С, tвосст.H2 = 30 мин.;

ТВЕРДОФАЗНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ МНОГОСЛОЙНОЙ ЛЕНТЫ ИЗ СПЛАВА NB—50%TI ДЛЯ СВЕРХПРОВОДЯЩЕЙ МАГНИТНОЙ СИСТЕМЫ МЕДИЦИНСКИХ MR-TOMOГРАФОВ SOLID-PHASE PRODUCTION OF MULTI-LAYERED TAPE FROM ALLOY NB—50%TI FOR A SUPERCONDUCTING MAGNETIC SYSTEM OF MEDICAL MR TOMOGRAPHS

Желтякова И.С., Коржов В.П. Zheltjakova I.S., Korzhov V.P. *Россия, Институт физики твердого тела РАН, terekhova@issp.ac.ru*

За два цикла, состоящих из диффузионной сварки (ДС) многослойных пакетов и их последующей прокатки при комнатной температуре, получена композитная лента из сверхпроводящего сплава Nb—50 мас. %Ti с медной стабилизацией.

В 1-м цикле Nb/Ti-пакеты собирали из Ti- и Nb-фольг толщиной соответственно 45 и 50 *мкм*. Сварка пакетов проходила при 1050°С и давлении 16—17 *МПа* в течение 10 *мин*. Полученные многослойные пакеты прокатывали до ленты толщиной 0,2 *мм*.

Во 2-м цикле пакеты формировали в строгой последовательности из отрезков ленты после 1-го цикла, двух или более Cu-пластин толщиной 0,15 *мм* и Nb-фольг толщиной 20 *мкм*, прокладываемых между Cu-пластинами и пачками из 4-х отрезков после 1-го цикла (см. рис. 2, *а*). Фольги ниобия были диффузионными барьерами от взаимодействия между медью и титаном из сплава. Режим сварка пакетов: 950°C, 19 *МПа*, 2 *ч*.



Рис. 1 Микроструктура (а) поперечного сечения композита Nb/Ti после ДС в 1-м цикле и концентрационные профили Ti и Nb (б): 1–7 – точки анализа

Анализ микроструктуры композита после 1-го этапа ДС показал, что достаточно было 10-минутной сварки, чтобы на месте Ti-слоев образовались (NbTi)-слои с 27 мас. %Nb в середине (рис. 1, *о*). Титан же в слоях ниобия растворялся в количестве, не превышавшем 0,2%, т. е. твердофазное взаимодействие между слоями происходило за счет диффузии ниобия в титан.



Рис. 2 Микроструктура многослойного композита из сплава Nb50Ti с двумя наружными и одним внутренним Cu-слоями и Nb-экранами после ДС (а) и ленты толщиной 65 мкм из композита без Cu-слоя внутри после ДС и прокатки (б): 1—4 отрезки ленты после 1-го цикла

Толщины отдельных слоев твердого раствора титана в ниобии (Nb) и NbTi-сплава в многослойной ленте конечной толщины составляли ~150 *нм*. Лента шириной 2 *мм* со структурой на рис. 2, *б* при 4,2 К в магнитном поле 5 *Тл*, параллельном плоскости прокатки ленты и перпендикулярном транспортному току, имела критический ток, равный 30 *А*.

СИЛИЦИРОВАНИЕ УГЛЕВОЛОКОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ГАЗОМ SIO В КВАЗИЗАМКНУТОМ ОБЪЕМЕ SILICIDING OF CARBON MTERIALS WITH GASEOUS SIO IN SEMI-CLOSED VOLUME

Истомина Е.И.¹, Истомин П.В.¹, Надуткин А.В.¹, Грасс В.Э.¹, Лысенков А.С.², Фролова М. Г.² Istomina E.I, Istomin P.V., Nadutkin A.V., Grass V.E., Lysenkov A.S., Frolova M.G. ¹Россия Институт химии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, istomina-ei@yandex.ru ²Россия Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН

Композитные волокна C/SiC являются армирующим компонентом композиционных материалов для жёстких условий эксплуатации. Они обеспечивают высокий эксплуатационный ресурс ответственным узлам и агрегатам технических систем в условиях комбинированного действия различных разрушающих факторов высоких температур, агрессивных сред, ударных механических и термических воздействий. Преимущество использования композитного волокна C/SiC состоит в том, что оно сочетает в себе высокие прочностные и механические характеристики углеродных волокон и химическую совместимость с кремнийсодержащими MAX фазами, присущую SiC.

В настоящей работе композитные волокна C/SiC получали методом неполного силицирования углеволоконных прекурсоров в атмосфере газа SiO по реакции:

2C + SiO = SiC + CO.

Ранее такой подход был использован нами для синтеза волокон SiC [1,2]. Метод является уникальным и позволяет получать композитные волокна C/SiC, образованные по типу "сердцевина-оболочка" (рис.1).



Рис.1 Микроструктура поперечного сечения волокон C/SiC

Силицирование углеволоконных материалов газом SiO проводили в реакторе по схеме, которая предполагает проведение процесса в квазизамкнутом объёме. В качестве прекурсоров композитных волокон использовали средне- и высокомодульные углеродные волокна марок UMT45 и UMT430, производимых группой UMATEX, а также из волокон марок T300 и T700SC транснациональной корпорации TORAYCA. В отличие от силицирования в открытом объёме в замкнутой схеме силицирования газ CO, образующийся при синтезе волокон SiC, расходуется непосредственно внутри реактора на генерирование газа SiO по реакции с элементарным кремнием:

$$2Si + CO = SiC + SiO.$$

Ключевым преимуществом замкнутой схемы силицирования является существенно более равномерное силицирование углеволоконных материалов за счёт выравнивания градиента концентраций газов SiO и CO внутри замкнутого объёма. В этом случае некоторое количество газов SiO и CO будут покидать реакционный

объём, однако скорость истечения газов из реактора будет мала по сравнению с количеством загружаемого материала. По сравнению с силицированием в открытом реакторе квазизамкнутая схема силицирования требует значительно меньшего количества поглотителя газа SiO (активированного угля) и гораздо менее производительной системы вакуумной откачки.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 18-08-01460

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С. Получение текстильного материала, состоящего из волокон // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. № 8. С. 831–838.
- E. I. Istomina, P. V. Istomin, A. V. Nadutkin, V E Grass, M Y Presniakov, A S Lysenkov, M G Frolova Siliciding of carbon fabrics with gaseous SiO// IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 525. article 012059

УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ SIC-ALN, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ (SPS).

ELASTIC PROPERTIES OF SIC-ALN CERAMICS OBTAINED BY SPARK PLASMA SINTERING (SPS).

Кардашова Г.Д.^{1.2}, Пашук Е.Г.¹, Халилов Ш.А.¹ Kardashova G.D., Pashuk E.G., Khalilov Sh.A.

¹ Россия, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», gulya-ka11@yandex.ru ² Россия, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный технический университет»

В 21 веке происходит быстрая модернизация всех технологий получения многофункциональных композитов нового поколения для использования их при создании изделий и конструкций с увеличенным ресурсом эксплуатации в экстремальных условиях (высокие температуры, большой градиент температур, высокая радиация, стойкость к агрессивным средам). Одним из наиболее твердых материалов, соответствующим столь жестким требованиям, является карбид кремния (SiC).

Пригодность керамики на основе карбида кремния для использования в широком спектре современного производства определяется совокупностью физических и химических свойств соединений, составляющих ее основу, таких, как высокая сопротивляемость к механическим напряжениям, способность переносить значительные силовые и тепловые нагрузки в условиях агрессивных сред, высокой теплопроводности, высокого электрического сопротивления [1-4]. Совокупность таких физико-механических свойств определяет ее технологические перспективы.

Карбид кремния приобретает свою чрезвычайную твердость благодаря своей сложной кристаллической структуре с ковалентным типом связи между атомами кремния и углерода. Эта связь и является причиной высокого модуля упругости, который на порядок выше, чем у металлов. Однако получение керамики из SiC с требуемым набором физико-механических свойств затрудненно без применения спекающих добавок. Введение модифицирующих добавок активизирует процессы спекания, изменяя процессы структурообразования при консолидации материалов. При этом возможно снижение температуры спекания и повышение свойств готовых образцов. Поэтому для спекания карбида кремния применяют активирующие добавки. Наиболее близким к SiC по параметрам кристаллической решетки (отличие составляет 1 %), по типу связи между атомами, показателю теоретической плотности и молекулярному весу является нитрид алюминия 2H AIN [5]. Нитрид алюминия (AIN) является единственным материалом технической керамики, сочетающий очень высокую теплопроводность и электроизоляционные свойства [6,7]. Однако, из-за недостаточной прочности, возможности использования AIN под нагрузкой ограничены. Именно путем совместного спекания карбидов и нитридов можно получить материал с новым сочетанием свойств, соединив их различные характеристики в одну структуру, и преодолеть тем самым недостатки этих двух соединений по отдельности. В широком композиционном диапазоне эти соединения могут образовывать твердые растворы, так как обладают схожей структурой и одинаковыми высокотемпературными свойствами [8-12].

Известные традиционные методы спекания керамики на основе карбида кремния, такие как горячее прессование, жидкофазное спекание, реакционное спекание и др, хотя и позволяют получить керамические материалы с требуемым набором физических свойств, но являются энергозатратными и трудоемкими и не обеспечивают необходимую массовость производства, что делает эти материалы дорогостоящими, несмотря на доступность и относительную дешевизну исходных компонентов.

Решение упомянутых проблем видится в применении метода искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS) для данной системы, как инновационной технологии консолидации порошковых материалов на основе карбида кремния. Поэтому целью данной работы является получение керамики SiC-AIN методом SPS с высоким уровнем физико-механических свойств, установление закономерностей влияния концентрационного состава исходных микропорошков на плотность и исследование упругих свойств полученных образцов. Роль нитрида алюминия в данном решении заключается не в его участии в образовании однофазного материала на основе твердых растворов SiC-AIN, а в создании эффективного препятствия росту зерна карбида кремния [13].

В качестве исходных сырьевых материалов в работе использовали порошки карбида кремния и нитрида алюминия:

- SiC зеленый M-20 (Карботермический синтез на Запорожском абразивном комбинате), содержание: карбид кремния 97.5 %, оксид железа 0.3 %, углерод 0.4 %;

- AIN CBC У (Институт структурной макрокинетики РАН, Черноголовка), содержание: азот 33.6%, кислород н/б 0.7 %, железо 0.03 %.

Исходные порошки брались в различных пропорциях и тщательно смешивались. Были подготовлены SiC-AIN-составы порошков с содержанием AIN 10, 40, 60 и 90 вес.%. Главная отличительная черта таких заготовок наличие неравенства концентраций компонентов в различных точках объема исходного порошкового тела (градиент химического потенциала). Поэтому необходимо очень тщательное перемешивание и проведение гранулометрического анализа, как исходных компонентов, так и готовых смесей. Гранулометрический анализ проводился на лазерном анализаторе размера частиц ANALYSETTE 22 MicroTec plus (Германия), использующий два полупроводниковых лазера: Зеленый (λ = 532 нм, 7 мВт), ИК (λ = 940 нм, 9 мВт). Основными параметрами при определении размера частиц являются интенсивность ультразвука, воздействующая на взвесь, и условная мощность работы насоса. Ультразвуковая ванна Fritsch, встроенная в блок мокрого диспергирования, имеет выходную мощность до 50 Вт и частоту колебаний жидкости до 40 кГц. Диапазон измерения анализатора 0,08 — 2000 мкм. Использовалась жидкостная ячейка, причем в случае определения размеров частиц нанопорошков применяется диспергатор для разрушения крупных агломератов частиц. Управление Analysette 22 осуществляется с помощью программного обеспечения MaScontrol. Посредством специальных алгоритмов MaScontrol позволяет проводить анализ согласно теории Фраунгофера или метода Ми. Точный измерительный процесс выполняется с помощью SOPs (стандартных эксплуатационных процедур), которые обеспечивают стандартизированные рабочие параметры измерений для распространённых систем отбора проб в одинаковых условиях выполнения анализа. Анализ измерений, а также графическое отображение результатов выдается в виде отчета. На рисунке 1 показано распределение по размерам частиц исходных порошков и готовых смесей.



Секция I: Конструкционные материалы

Рис. 1 Распределение по размеру частиц исходных порошков и смешанных составов: а) порошок SiC, б)порошок AIN, в)состав SiC(90 %)-AIN(10%), г)состав SiC(10 %)-AIN(90%)

Исходные порошки и готовые смеси после тщательного перемешивания содержали в основном фракцию 4-20 мкм и, как видно из рисунка 1(в,г), удалось добиться монодисперсности составов смеси порошков.

Формование и спекание смеси порошков путем пропускания через заготовку электрического тока осуществлялось в цилиндрических пресс-формах внутренним диаметром 15 мм, изготовленных из изостатического графита И-3, с использованием дополнительного слоя графитовой бумаги между матрицей и порошковой засыпкой и между графитовыми пуансонами и порошком для предотвращения реакции между порошком и материалом оснастки. Загрузка порошка — 4.2 г. Контроль температуры осуществляли оптическим пирометром. Параметры спекания были выбраны следующие: температура спекания 1800 °C; давление прессования 50 МПа; атмосфера — вакуум (остаточное давление 0.5Па — 0.1Па); длительность спекания при рабочей температуре 2 мин; выход на режим до температуры спекания 100 °C/мин. Спекание проводили при приложении постоянного давления к порошку в течение всего времени. Охлаждение образцов проходило свободно в камере.

Используя известные технологические приемы [14,15], были получены опытные образцы керамики 4-х составов. Полученные спеченные образцы извлекали из пресс-формы, отчищались от налипаний графитовой бумаги шлифованием на ручном станке алмазными пастами дисперсностью 28–14 и 14–10 мкм в течение 5-10 минут и готовились к изучению на плотность (рисунок 2).



Рис. 2 Образцы керамики, полученные методом SPS

Для проведения рентгенофазового анализа были сняты рентгеновские дифрактограммы порошков и образцов с помощью дифрактометра Empyrean фирмы PANalytical (Нидерланды) с твердотельным детектором PIXcel^{1D}. Длина волны рентгеновского излучения λ_{сикα} =1,5406 Å; сканирование ω-2Θ. Готовая проба в виде твёрдой керамики помещалась в стандартную приставку для вращения. Измерения проводились при комнатной температуре и атмосферном давлении. Обработка полученных результатов и идентификация пиков на дифрактограммах проводилась с помощью пакета программного обеспечения «High Score Plus».

На рисунке 3 показаны рентгенограммы и в таблице 1 приведены результаты фазового анализа исходных композиций и полученных исследуемых образцов многофазной керамики SiC-AIN с различным содержанием AIN.



Рис. 3 Рентгеновские дифрактограммы исходных композиций и керамики SiC-AIN
	Фазовый состав
Порошок SiC	Phase Moissanite 6H (Weight fraction/ % 53.0),
	Phase Diamond (Weight fraction/ % 1.0),
	Phase Quartz low (Weight fraction/ % 7.0),
	Phase Silicon Carbide (Weight fraction/ % 39.0)
Порошок AIN	Phase Aluminium Nitride/ % 100.0
SiC(90%)-AIN (10%)	Phase Moissanite 6H (Weight fraction/ % 86.0),
	Phase Aluminium Nitride (Weight fraction/ % 14.0)
SiC(60%)-AIN (40%)	Phase Moissanite 4H (Weight fraction/ % 71.0),
	Phase Aluminium Nitride (Weight fraction/ % 21.0),
	Phase Silicon (Weight fraction/ % 3.0),
	Phase Aluminium (Weight fraction/ % 3.0),
	Phase Graphite 2H (Weight fraction/ % 4.0)
SiC(40%)-AIN (60%)	Phase Aluminium Nitride (Weight fraction/ % 64.0),
	Phase Moissanite 4H (Weight fraction/ % 33.0),
	Phase Graphite 2H (Weight fraction/ % 4.0)
SiC(10%)-AIN (90%)	Phase Aluminium Nitride (Weight fraction/ % 89.0),
	Phase Moissanite 4H (Weight fraction/ % 9.0),
	Phase Graphite 2H (Weight fraction/ % 2.0)

	. 11 ` 1	~ ////
таплина т фазивый анализ и хплных книпнзиний и кенамики з)/ <i>F</i>	
r u o m d u n + u o o o o o o n u n u m o m o c n o d n o o n n o o n u n n n c o u n n n n c		

На рентгеновских дифрактограммах (рис.3) контрольных образцов присутствуют рентгенографические максимумы, соответствующие исходным компонентам SiC и AIN, с небольшим изменением относительной интенсивности. Этот факт позволяет предположить, что спеченное тело является механической смесью. Не происходит рост зерен и твердые растворы в нынешних условиях не образуются, как это происходит в случае горячего прессования. По сравнению с температурой горячего прессования, обычно выше 2100 ° C, температура и время спекания в настоящем исследовании значительно ниже для завершения реакции твердого раствора. Анализ исследуемых материалов на содержание политипов (таблица 1) показал, что при исходных 6H SiC порошков после спекания с AIN при 1800 °C, в образцах различного состава основными фазами являются 4H-SiC и AIN. Обратные переходы 6H в 4H могут наблюдаться при высоком давлении и добавлении алюминия, который, очевидно, делает политип 4H более выгодным, а политип 6H — менее выгодным [16]. По мере увеличения содержания AIN в исследуемых образцах интенсивность фаз SiC снижается, а AIN шестиугольной кристаллической структуры (2H) постепенно усиливается.

Результаты и обсуждения. Свойства керамик связаны, прежде всего, с изменением их микроструктуры и задаются особенностями и размерами зерен, характером и плотностью их упаковки. Однако, в объеме керамических материалов всегда присутствует большое количество пор и включений с размерами от нескольких микрон до десятков и даже сотен микрон. И их присутствие, вовсе не означает, что должно происходить ухудшение свойств. Предполагается, что при определенном распределении пор и включений, керамический материал способен сохранять высокие прочностные и упругие свойства. Для проверки гипотезы были исследованы керамические образцы SiC-AIN различной плотности и пористости.

В процессе спекания при нагревании порошкового тела происходит уменьшение его линейных размеров (линейная и объёмная усадка) и, как следствие, сокращение числа и объема пор в результате их зарастания. В нашем случае для разных составов порошков ранняя стадия уплотнения экспериментально наблюдалась при различных температурах. Так, для состава SiC (10 % вес.) - AIN (90 % вес.) усадка начиналась с температуры 1150 °C, для SiC (40 % вес.) - AIN (60 % вес.) - с T=1290 °C, для SiC (60 % вес.) - AIN (40 % вес.) – с T=1330 °C, для SiC (90 % вес.) - AIN (10 % вес.) – с T=1400 °C. И, если для составов с AIN до 60 вес.% скорость усадки быстро падала, то для состава с 90% AIN усадка наблюдалась на протяжении всего режима выхода до температуры спекания.

На полученных образцах методом гидростатического взвешивания были измерены плотности и рассчитаны значения истинной пористости. Представленные в таблице 2 и на рисунке 4 значения дают представление об изменении плотности формируемых образцов в зависимости от состава композита.

№ обр.	Керамика SiC- AIN, % масс.	Диаметр D, мм	Высота h, мм	Macca, m, г	Кажущаяся плотность, р ·10 ³ , г/м ³	Пористость, П, %
2	AIN (10 %)	12,765	1,639	0,5293	2528	18,68
4	AIN (40 %)	12,760	1,650	0,6203	2932	5,59
6	AIN (60 %)	12,759	1,661	0,6540	3081	1,80
8	AIN (90 %)	12,740	1,660	0,6682	3156	1,80

Таблица 2. Плотность и пористость керамики SiC-AIN.



Рис. 4 Концентрационная зависимость плотности и пористости керамики SiC-AIN, полученной методом SPS

Из рисунка 4 видно, что с увеличением концентрации AIN плотность увеличивается, что согласуется с данными для керамики, полученной при более высоких температурах горячим спеканием [17]. Добавление 40% AIN заметно повышает плотность керамики SiC-ALN и понижает, соответственно, пористость.

После того, как была определена плотность, исследуемые образцы изучались на упругие свойства при комнатной температуре. Так как для исследуемой керамики характерен ковалентный тип межатомных взаимодействий, то она будет проявлять максимальную прочность и минимальную сжимаемость.

Модули упругости C11 и C44 (EM) полученных образцов керамики SiC-AIN были измерены при комнатной температуре методом резонансной ультразвуковой спектроскопии (RUS) на установке, описанной в работе [18]. EM находили путем сведения измеренного спектра откликов {fex} образца на гармоническое воздействие к спектру собственных частот образца {ft}, рассчитанному по известной геометрии и его упругим свойствам [19-22].

Мы использовали широкополосные ультразвуковые датчики из пьезокерамики в диапазоне частот 40...850 кГц. В этом диапазоне удавалось зарегистрировать и идентифицировать 12...20 пиков. Оцифрованные данные "частота-амплитуда" обрабатывались на ЭВМ для поиска множества частот откликов {fex}. Использовалась аппроксимация Гаусса-Лагранжа и метод Левенберга - Маркада. Погрешность определения {fex} примерно 0,1%. Для решения обратной задачи RUS (поиск EM) использовался алгоритм, описанный в [23]. Среднеквадратичная погрешность сведения спектров {fex} и {ft} составила 0,2...0,6%, что свидетельствует об изотропности и достаточной однородности образцов. Погрешность измерения EM состоит из погрешностей сведения спектров и погрешности измерения размеров образцов и составила 1,5...2% для C11 и 1...1,5% для C44. Из полученных значений C11 и C44 по известным формулам теории упругости вычислены модуль C12, модуль Юнга (E), объемный

модуль упругости (B), коэффициент Пуассона (µ) и скорости распространения продольной (CI) и поперечной (Ct) ультразвуковых волн.

Полученные данные по упругим параметрам исследуемых керамик представлены в таблице 3. Увеличение плотности керамики с добавлением нитрида алюминия, говорит об уменьшении концентрации пор в объеме материала, которая в свою очередь влияет на упругие параметры.

NIO	Kaadduuuauruu		Керамика SiC	C-AIN, % масс.	
IN-	коэффициенты	AIN(10%)	AIN (40%)	AIN (60%)	AIN (90%)
	С11, ГПа	204,5	287,3	324,7	349,3
	С44, ГПа	79,9	116,9	121,12	120,5
	С12, ГПа	44,7	53,52	82,23	108,3
	СІ, м/с	8994,108	9898,875	10265,860	10520,360
	Сt, м/с	5621,9	6314,3	6270,0	6179,1
	μ	0,1794	0,157	0,2025	0,2367
	Е, ГПа	188,46	270,5	291,3	298,04
	В, ГПа	97,97	131,5	163,1	188,6
	Погр.С11	3,00%	4,00%	2,00%	2,00%
	Погр.С44	1,50%	2,00%	1,00%	1,00%
	Миг	1,24%	1,80%	0,85%	0,57%

ТаблицаЗ. Упругие параметры керамического материала SiC-AIN.

Исходя из общеизвестных утверждений, если в матрице преобладает вещество с более высокими значениями упругих параметров, то соответственно, данный материал будет иметь свойства близкие к его значениям. И по мере уменьшения концентрации этого вещества в общем составе, свойства образца будут уменьшаться. Однако, в нашем случае, мы наблюдаем, что с добавлением нитрида алюминия в керамике SiC-AIN упругие параметры увеличиваются. Возможно это объясняется тем, что нитрид алюминия при SPS спекании заметно улучшает плотность спеченных образцов. Это является признаком усиления сил связи между структурными частицами с повышением концентрации нитрида алюминия в матрице.

Таким образом, как и подавляющее большинство керамических материалов, полученный материал характеризуется высоким модулем Юнга ~300 ГПа.

Такие параметры как твердость, модули упругости, скорость звука, во многом определяются технологическими условиями синтеза керамических материалов. Оценка в рамках единого подхода упругих параметров исследуемой керамики представляется важной, как для анализа их изменения в зависимости от состава, так и для прогноза механических свойств многокомпонентных материалов.

- 1. J.-F. Li, R. Watanabe, Preparation and mechanical properties of SiCAIN ceramic alloy//J. Mater. Sci., 1991, vol. 26. №17. P.4813-4817.
- 2. Kobayashi, R., Tatami, J., Wakihara, T., Meguro, T. and Komeya, K., Temperature dependence of the electrical properties and seebeck coefficient of AIN–SiC ceramics// J. Am. Ceram. Soc., 2006, vol.89. Issue 4. P.1295-1299.
- 3. Gu, J., Sang, L., Pan, B., Feng, Y., Yang, J., Li, X., Thermal conductivity and high-frequency dielectric properties of pressureless sintered SiC-AIN multiphase ceramics//Materials, 2018, 11(6), 969.
- 4. Gao P.; Jia C.C.; Cao W.B.; Wang C.C.; Liang D.; Xu G.L., Dielectric properties of spark plasma sintered AIN/SiC composite ceramics//Int. J. Miner. Metall. Mater, 2014, 21. P.589–594.
- 5. I.Teusel, C., Pressureless sintering of aluminium nitride/silicon carbide ceramics//J. Mater.Sci. Lett, 1992, vol.11. P.205-207.

- 6. X.L. He, F.Ye, Z.Q.Zhou and H.J.Zhang, Thermal conductivity of spark plasma sintered AIN ceramics with multiple components sintering additive//J. Alloys Compd., 496(2010). №1-2. P. 413.
- 7. Ю.Непочатов, А.Земницкая, П.Муль., Разработка керамики на основе нитрида алюминия для изделий электронной техники//Современная электроника, 2011. № 9. С.14-16.
- 8. J.-L. Huang, J.-M. Jih, Investigation of SiC-AIN system: part I. Microstructure and solid solution//J. Mater. Res, 1995, vol.10. № 3. P.651-658.
- 9. W. Rafaniello, M.R. Plichta, A.V. Virkar, Investigation of phase stability in the system SiC-AIN//J. Am. Ceram. Soc., 1983, vol. 66. № 4. P.272-276.
- 10. Y.Pan, S.Tan, D.Jiang et al, In-situ characterization of SiC-AIN multiphase ceramics//Journal of Materials Science, 1999, vol.34. №21. P.5357-5360.
- 11. J.-F. Li, R. Watanabe Pressureless sintering and high-temperature strength of AIN—SiC ceramics//J. Ceram. Soc. Jpn, Int. Ed., 1994, vol.102. № 1188. P.727-731.
- 12. J.-L. Huang, J.-M. Jih, Investigation of SiC—AIN system: Part II. Mechanical properties//J. Am. Ceram. Soc., 1996, vol.79. № 5. P.1262—1264.
- 13. M. Hotta and J. Hojo, Inhibition of grain growth in liquidphase sintered SiC ceramics by AIN additive and spark plasma sintering//J. Eur. Ceram. Soc., 30(2010), №10. P.2117
- 14. Tokita M. Spark plasma sintering (SPS) method, systems and applications//In: Handbook of Advanced Ceramics. Chapter 11.2.3, 2013. P.1149–1177.
- 15. Grasso S, Sakka Y, Maizza G., Electric current activated/assisted sintering (ECAS): a review of patents 1906-2008//Sci. Technol. Adv. Mater. 2009, 10(5):053001.
- 16. С.А. Кукушкин, А.В. Осипов, Пути политипных превращений в карбиде кремния//Физика твердого тела, 2019, том 61, вып. 8. С.1443-1447.
- 17. G D Kardashova and Sh Sh Shabanov, Technological features of receiving and research of high density ceramic materials on the basis of silicon carbide//IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 525 012020.
- Пашук Е.Г., Халилов Ш.А, Установка для измерения упругих свойств методом ультразвуковой резонансной спектрометрии. Всб. Физическая электроника//Материалы IY Всероссийской конференции ФЭ-2006, Махачкала, 2006. С.225-228.
- 19. Милосердин Ю.В., Баранов В.М., Высокотемпературные испытания реакторных материалов// М: Атомиздат., 1978. 280 с.
- 20. Migliori, A., Sarrao, J.L., Visscher, et all, Resonant ultrasound spectroscopic techniques for measurement of the elastic moduli of solids//Physica B. 1993, v.183. P.1-24.
- 21. Migliori, A.Sarrao, J.L., Resonant ultrasound spectroscopy//Wiley & Sons Inc., 1997. 247 c.
- 22. Lebedev A.V., Bredikhin V.V., Soustova I.A. at. All, Resonant acoustic spectroscopy of microfracture in a Westerly granite sample//J. Geophis. Res, 2003, v.108. № B10. EPM11. P.1-12.
- 23. Пашук Е.Г., Халилов Ш.А., Алгоритм решения обратной задачи резонансной ультразвуковой спектроскопии для образцов в форме дисков//Перспективы развития телекоммуникационных систем и информационные технологии под ред. А.В.Бабкина: труды междунар. конф. СПб.: Изд-во Политехн. унта, 2008. С.419.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА THE STUDY OF THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF WELDED JOINTS OF ALUMINUM ALLOYS OF THE EUTECTIC TYPE

Карпова Ж.А.^{1,2} Karpova Zh.A. ¹ Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», zkarpova2012@yandex.ru ² Россия, НИТУ МИСиС

Алюминий и его сплавы играют важную роль в современной промышленности. Большинство промышленных сплавов алюминия обладает сочетанием высоких механических и физических свойств. Это обусловило их преимущественное применение в ракетно-космической и авиационной технике, судо- и мостостроении, автотранспортной технике. Производство большей части изделий и конструкций из алюминиевых сплавов, за немногим исключением, немыслимо без использования процесса сварки [1].

В сварных конструкциях (автоцистерны, кузова вагонов, автотранспорт, морские и речные суда) наиболее широко применяются сплавы системы AI-Mg (магналии). Это обусловлено тем, что последние обладают высокой трещиностойкостью при аргонодуговой сварке, стойкостью к межкристаллитной коррозии (МКК) и расслаивающей коррозии (РСК). Сплавы системы AI-Zn-Mg имеют более высокую склонность к формированию кристаллизационных трещин, чем магналии, поэтому сварные соединения из сплавов системы AI-Zn-Mg часто получают автоматическими способами лазерной сварки или сварки трением с перемешиванием [1]. Несмотря на то, что сварные соединения из таких сплавов имеют ряд недостатков, сплавы на основе системы AI-Zn-Mg имеют значительный ресурс повышения свойств за счет дополнительного легирования, что позволит расширить их применение в сварных конструкциях, полученных способом аргонодуговой сварки.

Помимо высокой склонности к образованию кристаллизационных трещин [2] сплавы системы AI-Zn-Mg склонны к формированию зернограничных выделений в структуре в результате длительной эксплуатации или вылеживания в условиях нагрева (до 100 °C). Наличие таких выделений вызывает склонность к PCK и коррозионному растрескиванию (КР) [3-6]. По данным [7, 8] для повышения трещиностойкости при сварке и снижения склонности к образованию зернограничных выделений, в сплавах системы AI-Zn-Mg эффективны добавки эвтектикообразующих элементов (Ni, Ca). Такой принцип был заложен при конструировании высокопрочных никалинов. Частицы фазы AI₃Ni способствуют распаду твердого раствора (AI) с формированием продуктов распада внутри зерен, нежели на их границах и, соответственно, распад происходит более равномерно.

Аналогичного эффекта удается добиться в сплавах системы AI-Zn-Mg-Ca [9, 10]. Кальций аналогично образует эвтектику с алюминием [(AI)+AI₄Ca], объемная доля которой выше, чем у никалинов (например, в сплавах эвтектического состава) [11]. Помимо прочего кальций эффективен при повышении стойкости к питтинговой коррозии [12]. Следует заметить, что согласно результатам работ [9,10], фаза AI₄Ca обладает широкой областью гомогенности по растворимости цинка. В этой связи, возможно формирование структуры сплава, в котором твердый раствор (AI) содержит недостаточное количество цинка для дисперсионного упрочнения при старении. Решением этой проблемы может являться повышение на соответствующее количество концентрации цинка в сплаве или введение дополнительных упрочняющих элементов, таких как, например, цирконий и скандий [13-15]. Второй вариант обладает рядом преимуществ, так как формирование в процессе отжига при 300-400 °C упрочняющих наночастиц фазы AI₃(Zr, Sc) структурного типа L1₂ позволяет существенно повысить рабочие температуры получаемого материала [16], а модифицирующий эффект циркония и скандия позволяет дополнительно снизить склонность сплавов к горячеломкости в процессе кристаллизации.

Секция I: Конструкционные материалы

Химический состав экспериментальных сплавов и параметры сварочных процессов приведены в таблице 1 и 2 соответственно. В качестве присадки использовалась катанка из основного сплава и стандартная проволока СвАМг5 (только для кальцийсодержащего сплава). Сварку проводили ручным аргонодуговым способом (TIGсварка). Проводили сравнение структуры и свойств соединения (образец AINi, AICa), полученного с использованием присадки основного металла и проволоки из сплава СвАМг5 (образец AIMg). Механические свойства оценивали в исходном состоянии и после отжига при температуре 350 °C с выдержкой в течение 3 ч.

Сплав				Содержа	ние легир	ующих э	лементов	, масс. %			
	Zn	Mg	Ni	Са	Zr	Sc	Fe	Si	Cr	Mn	Cu
АЦ6Н0,5Ж	6,40	2,21	0,60	-	0,11	-	0,54	0,27	0,14	0,04	0,02
AIZnMgCaZrSc	4,03	2,61	-	2,37	0,27	0,12	0,11	-	-	-	-

Таблица 1. Химический состав экспериментальных сплавов

Сплав	Образец под сварку	Сварочный ток (А)	Скорость сварки (м/ч)	Расход аргона (л/мин)	Диаметр электрода (мм)	Диаметр присадки (мм)
АЦ6Н0,5Ж	Лист 3 мм + Т6	125	9 - 11	8	3	3
AIZnMgCaZrSc	Лист 2 мм	100 - 110	9 - 11	6	2	2

Таблица 2. Параметры сварочных процессов

При сварке алюминиевых сплавов наиболее характерными дефектами являются трещины, утяжины, непровары, усадочные и газовые поры, образование которых зависит как от свойств материала, так и параметров сварки. Все сварные швы выглядят качественно (рисунок 1). На поверхности сварных соединений образцов AIMg и AICa наблюдается пористость, вероятно газо-усадочного происхождения, а на поверхности образца AINi чернота. Видимая зона термического влияния образцов AIMg и AICa выражается во вспученной поверхности и цветах побежалости. В то же время макрофотографии поперечного сечения (рис. 1 б, г, е) свидетельствуют об отсутствии проникновения вышеуказанных дефектов в структуру сварного шва.

Аргонодуговая сварка предполагает расплавление металла присадки и его формирование в виде консолидированного шва, структура которого должна соответствовать литому состоянию. В то же время наличие сварочной электрической дуги и расплавленного металла сварочной ванны способствует относительно кратковременному нагреву околошовных областей, которые называются зоной термического влияния (ЗТВ). Анализ структуры соединений AINI, AIMq и AICa показал высокое качество структуры соединений, что выражается в практически полном отсутствии дефектов (несплошностей, пор, трещин, непроваров и др.) в микромасштабе. На рисунке 2 видно сходство в структурах сварных швов образцов AINi и AICa, которая полностью соответствует литой структуре [8-10]. Шов образца AIMq (рис. 2, в) содержит магнийсодержащую фазу (вероятно, AI₃Mq₂), которая имеет вид неравномерных прожилок на фоне твердого раствора (AI). Следует отметить, что во всех случаях в структуре отсутствуют фазы с грубой морфологией, что, вероятно, является следствием относительно высокой скорости охлаждения при формировании шва. Микроструктура области ЗТВ в образце AINi характеризуется следами пережога. На рисунке 2, б видны очертания границ зерен после рекристаллизации. Микроструктуры области ЗТВ отличаются от литой структуры вытянутостью, что характерно для деформированного полуфабриката. С другой стороны, морфологические особенности интерметаллидов схожи с частицами (AI, Zn)₄Ca кристаллизационного происхождения, что в том числе согласуется с опубликованными данными [8] по сварке алюминиевого сплава системы AI-Zn-Mg проволокой из сплава системы AI-Si, где аналогично околошовная зона обогащена эвтектикой [(AI)+(Si)].

Секция I: Конструкционные материалы





а



Г

б



Рис. 1 Внешний вид сварного соединения (а, в, д) и макроструктура сварного шва (б, г, е): а, б — AINi, в, г — AIMg, д, е — AICa

Результаты измерения твердости соединений AINi, AIMg и AICa представлены на рисунке 3. Измерение проводили по длине поперечно-вырезанных плоскопараллельных образцов с шагом 1 мм. По результатам можно примерно оценить ширину сварного шва и области 3TB, которая составляет приблизительно 6 мм для образцов AIMg и AICa и 9-10 мм для образца AINi. Видно, что наименьшие значения твердости приходятся на сварной шов, в частности в исходном состоянии (после сварки) показатели в данной позиции для образцов AIMg и AICa составляет 75-80 HV и 120 HV для образца AINi. По краям шва в области 3TB значения также примерно одинаковые и находятся в пределах 90-95 HV для образцов AIMg и AICa, что ниже твердости основного деформированного металла на 15-20 HV. Для образца AINi значение твердости в области 3TB в исходном состоянии составило 130 HV, что немного ниже (≈ 5 HV) твердости основного металла. Снижение твердости в области 3TB связано с непосредственным влиянием повышенной температуры, приводящей к огрублению интерметаллидных фаз и частичному развитию процессов возврата в деформированном металле.



Рис. 2 Микроструктуры сварного соединения: зона сварного шва образцов AINi (a), AIMg (в) и AICa (д); область 3TB образцов AINi (б), AIMg (г) и AICa (е)

Последующий отжиг образцов при 350 °С приводит к повышению твердости зоны сварного соединения, полученного с использованием сварочной проволоки из основного материала (образцы AINi и AICa). Наблюдаемое повышение прочности связано с формированием в процессе отжига упрочняющих наночастиц фазы AI₃(Zr, Sc) структурного типа L1₂, что подтверждает предположение о формировании пересыщенного алюминиевого твердого раствора при кристаллизации сварного шва. Формирование упрочняющих наночастиц наночастиц приводит к относительному выравниванию показателей твердости в образцах AINi и AICa. Именно

возможность дополнительного упрочнения сварного соединения является преимущественным фактором использованием сварочной проволоки из основного материала по сравнению с марочной проволокой CBAMr5.



Рис. 3 Твердость образцов сварного соединения: а – образец AINi, б – образец AIMg, в – образец AICa.

Результаты испытания на одноосное растяжение образцов представлены в таблице 3. При испытании все образцы разрушились в наиболее слабой зоне шва или околошовной зоне. Тем не менее, результаты имеют достаточно высокую сходимость. Высокие значения механических свойств показал образец AINi. Как в исходном состоянии, так и после отжига показатели прочности образца AICa превосходят значения для образца AIMg. При этом пластичность всех образцов сопоставима.

Коэффициент прочности, показывающий разницу между временным сопротивлением сварного соединения и основного металла, составляет 85 и 80% для отожженных образцов AINi и AICa соответственно. Коэффициенты других образцов примерно аналогичны и находятся в пределах 69-75%.

Образец¹	Состояние обработки	σ _{0,2} (МПа)	σ₅ (МПа)	δ (%)	[σ _b ^{Cb} · 100/ σ _b ^{Och}] (%) ²
A INI;	После сварки	302±11	370±10	1,5±0,2	69,0
AINI	Отожженное	421±14	454±7	2,6±0,5	84,7
A18.4 m	После сварки	149±4	238±3	2,7±0,4	72,4
Aliviy	Отожженное	174±5	246±7	2,3±0,2	74,8
AlCo	После сварки	169±4	247±3	3,1±0,4	75,3
AICa	Отожженное	181±20	274±2	2,9±0,8	80,1

Таблица 3. Механические свойства экспериментальных образцов

¹пластины по ГОСТ 6996-66, вырезанные из середины шва

² σ_{B}^{CB} — временное сопротивление сварного соединения; σ_{B}^{OCH} — временное сопротивления деформированного полуфабриката из основного металла

Полученные результаты оценки сварных соединений позволяют заявить, что алюминиевые сплавы эвтектического типа на основе матричной системы AI-Zn-Mg, легированные никелем или кальцием, цирконием и скандием способны свариваться ручной аргонодуговой сваркой. При получении соединений возможно использование не только проволоки из сплава CвAMr5, но и проволоки основного состава, что позволяет приблизить показатели прочности соединения к показателям основного металла. В дальнейшем запланированы эксперименты для оценки свариваемости в части устойчивости к образованию горячих трещин (проба «рыбий скелет» или проба MBTУ).

- 1. Дриц А. М., Овчинников В. В. Сварка алюминиевых сплавов. М.: ИД "Руда и Металлы". 2017. 440 с.
- 2. Макаров Э.Л., Якушин Б.Ф. Теория свариваемости сталей и сплавов / под ред. Э.Л. Макарова. М.: Издво МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. — 490 с.
- 3. Toshihiko Fukuda. Weldability of 7000 series aluminium alloy materials // Welding International, 2012, Vol. 26, No. 4, p. 256–269.
- 4. Hui-zhong Li, San-cheng Yao, Xiao-peng Liang, Yong-hui, Chen Chao Liu, Lan Huang. Grain boundary preprecipitation and its contribution to enhancement of corrosion resistance of Al–Zn–Mg alloy // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, Vol. 26, Iss. 10, p. 2523-2531.
- 5. B. V. Jegdic, B. M. Bobic, M. K. Pavlovic, A. B. Alil, S. S. Putic. Stress corrosion cracking resistance of aluminum alloy 7000 series after two-step aging // Chemical Industry and Chemical Engineering Q, 2015, Vol. 21, Iss. 2, p. 261-268.
- 6. Shuai Li, Honggang Dong, Lei Shi, Peng Li, Fei Ye. Corrosion behavior and mechanical properties of Al-Zn-Mg aluminum alloy weld // Corros. Sci. 2017, Vol. 123, p. 243–255.
- Белов Н. А. Фазовый состав промышленных и перспективных алюминиевых сплавов. М. : МИСиС, 2010. — 511 с.
- 8. Белов Н. А., Щербаков М. В., Белов В. Д. О технологичности высокопрочного экономнолегированного никалина АЦ6Н0,5Ж при литье, прокатке и сварке // Цветные металлы. 2011. № 12. с. 94–98.
- 9. N. Belov, E. Naumova, T. Akopyan. Eutectic alloys based on the AI-Zn-Mg-Ca system: microstructure, phase composition and hardening // Materials Science and Technology, 2017, Vol. 33, No.6, p. 656-666.
- 10. Belov N.A., Naumova E.A., Akopyan T.K. Effect of calcium on structure, phase composition and hardening of AI-Zn-Mg alloys containing up to 12wt.%Zn // Materials Research, 215, Vol.18, Iss.6, p. 1384-1391.
- 11. Naumova E.A. Use of Calcium in Alloys: From Modifying to Alloying. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2018. V. 59. No. 3. p. 284–298.

- 12. O. V. Volkova, A. V. Dub, A. G. Rakoch, A. A. Gladkova, M. E. Samoshina. Comparison of the Tendency to Pitting Corrosion of Casting of Al₆Ca, Al1Fe, and Al6Ca1Fe Experimental Alloys and AK12M2 Industrial Alloy // Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2017, Vol. 58, Iss. 6, p. 644-648.
- 13. Ying Deng, Bing Peng, Guofu Xu, Qinglin Pan, Zhimin Yin, Rui Ye, Yingjun Wang, Liying Lu. Effects of Sc and Zr on mechanical property and microstructure of tungsten inert gas and friction stir welded aerospace high strength Al–Zn–Mg alloys // Materials Science and Engineering: A, 2015, Vol. 639, p. 500-513.
- 14. X. Huang, Q. Pan, B. Li. Effect of minor Sc on microstructure and mechanical properties of Al–Zn–Mg–Zr alloy metal–inert gas welds // Journal of Alloys and Compounds, 2015, Vol. 629, No. 25, p. 197-207.
- 15. Lei X., Deng E., Yin Z., Xu G., Peng Y. Microstructure and properties of TIG/FSW welded joints of a new Al-Zn-Mg-Sc-Zr alloy // Journal of materials engineering and performance, Volume 22, No 9, 2013, Pages 2723-2729.
- Alabin A.N., Belov N.A., Tabachkova N.Yu., Akopyan T.K. Heat resistant alloys of AI Zr Sc system for electrical applications: Analysis and optimization of phase composition // Non-ferrous Metals, 2015, No.2, p. 36-40.

СЛОИСТЫЕ КОМПОЗИТЫ С ВОЛОКНАМИ САПФИРА И МАТРИЦАМИ НА ОСНОВЕ ТИТАНА, НИОБИЯ И МОЛИБДЕНА

LAYERED COMPOSITES WITH SAPPHIRE FIBERS AND MATRICES BASED ON TITANIUM, NIOBIUM AND MOLYBDENUM

Кийко В.М., Коржов В.П., Курлов В.Н. Kiiko V.M., Korzhov V.P., Kurlov V.N.

Россия, Институт физики твердого тела РАН, kiiko@issp.ac.ru

Композитные материалы на основе различных представленных в работе металлических матриц, высокопрочными монокристаллическими волокнами сапфира, армированные имея каждый свою эксплуатационную температурную нишу, обеспечивают необходимый баланс механических свойств: прочности, трещиностойкости, сопротивления ползучести. Использование сочетания ВОЛОКНИСТЫХ И СЛОИСТЫХ неоднородностей структуры позволяет в композитном материале в высокой степени реализовать возможности синергетического эффекта. А твердофазный способ получения композитов — горячего прессования в вакууме позволяет во многом сохранить высокие характеристики исходных компонентов. Волокна изготавливались методом Степанова (EFG – Edge-defined Film-fed Growth). А в качестве исходных компонентов матрицы использовались фольги и порошки металлических сплавов. Формирование структуры композита при горячем прессовании заготовки сопровождается образованием интерметаллидных соединений, повышающих жесткость, прочность и крипостойкость матрицы.



Рис.1 Зависимость предельной деформации и прочности группы волокон сапфира (для каждого волокна — отдельный значок на графике) от длины(а), (б) — поверхность разрушения композита после испытаний на прочность с сапфировыми волокнами и матрицей на основе ниобия.

На рис. 1а показаны результаты испытаний на прочность при комнатной температуре группы армирующих волокон. А на рис. 26 — в качестве примера — поверхность разрушения в поперечном сечении одного из композитов. Развитая структура поверхности свидетельствует о высокой трещиностойкости. Образцы были испытаны на изгиб в диапазоне температур 20÷1400 °C: получена прочность до 800 МПа при 20 °C, более 200 МПа при 1400 °C; трещиностойкость — с величинами критических коэффициентов интенсивности напряжений до 20 МПа·м^{1/2} и эффективной поверхностной энергии до 12·10³ Дж/м² при 20 °C.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (проект 20-03-00296).

ПОЛУЧЕНИЕ НИТРИДКРЕМНИЕВОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ MNO-TIO₂.

OBTAINING SILICON NITRIDE CERAMICS USING SINTERING ADDITIVE BASED ON MNO-TIO2 COMPOUNDS.

Ким К.А.¹, Лысенков А.С.¹, Титов Д.Д.¹, Ивичева С.Н.¹, Фролова М.Г.¹, Каргин Ю.Ф.¹ Kim K.A., Lysenkov A.S., Titov D.D., Ivicheva S.N., Frolova M.G., Kargin Yu.F.

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), const552@gmail.com

Использование керамических материалов для изготовления деталей конструкций становится все более востребованным. Преимущества керамики перед аналогами (металлы, полимеры) заключается в широком спектре видов керамики и свойств, которые они имеют. Во многом свойства керамики зависят от видов добавок и способов получения, а в случае с высокотемпературными видами керамики спекание и уплотнение проходит только в присутствии спекающих добавок [1-4].

В данной работе были получены керамические образцы керамики на основе Si₃N₄ с со спекающей добавки в системе MnO-TiO₂ эвтектического состава (рис. 1) и изучены их свойства.



Рис. 1 — Диаграмма состояния системы MnO-TiO₂.

Исходные порошки представлены коммерческим порошком нитрида кремния «Плазмотерм», который был получен методом CBC. Размер зерен нитрида кремния составлял 1-2 мкм. Спекающая добавка на основе MnO-TiO₂ получена золь-гель методом, для которого использовали алкоголят титана (C₂H₅O)₄Ti, изопропиловый спирт и минеральные кислоты. Оксид марганца вводили в виде растворов солей. Термообработку проводили при температуре 900 °C в течение 2 часов. Концентрация спекающей добавки составляла 5, 10, 15 и 20 мас. %. Обжиг керамики проводили методом горячего прессования при температуре 1650 и 1700 °C.

Изучены микроструктура исходных порошков и керамики, предел прочности на изгиб, микротвердость, плотность и пористость, дилатометрия, а также фазовый состав (рис. 2).



Рис. 2 Рентгенофазовый анализ керамики Si₃N₄/10 мас.% MnO-TiO₂.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Андриевский Р. А., Спивак И. И. Нитрид кремния и материалы на его основе //М.: Металлургия. 1984.
- 2. Каргин Ю. Ф. и др. Керамика Si3N4 с модифицирующими добавками фаз системы CaO Al₂O₃-AIN, полученная горячим прессованием //Неорганические материалы. 2012. Т. 48. №. 11. С. 1291-1291.
- Lysenkov A. S. et al. Silicon nitride ceramics with light-melting sintering additive in CaO-TiO₂ system //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2019. – T. 525. – №. 1. – C. 012080.
- 4. Zhou M., Rodrigo D., Cheng Y. B. Effects of the electric current on conductive Si₃N₄/TiN composites in spark plasma sintering //Journal of alloys and compounds. 2013. T. 547. C. 51-58.

ФОРМИРОВАНИЕ ЗЕРЕННОЙ СТРУКТУРЫ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ С ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ ПРИ ВСЕСТОРОННЕЙ КОВКЕ

THE GRAIN STRUCTURE FORMATION OF ALUMINIUN BASED ALLOYS WITH EUTECTIC COMPONENTS DIRING MULTIDIRECTIONAL FORGINE

Кищик А.А., Кищик М.С., Михайловская А.В.

Kishchik A.A., Kishchik M.S., Mikhaylovskaya A.V.

Россия, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», кафедра металловедения цветных металлов, kishchik.aa@misis.ru

Получение ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры в алюминиевых сплавах повышает технологические и эксплуатационные свойства материалов [1]. Пластическая деформация в комбинации с динамической или последующей статической рекристаллизацией является основным способом формирования УМЗ структуры [2–4]. Всестороння изотермическая ковка (ВИК) — один из видов интенсивной пластической деформации, позволяющий получить УМЗ структуру за счёт аккумулирования больших степеней деформации в массивных заготовках без изменения исходной геометрии образца [7,8]. ВИК значительно повышает прочностные свойства и измельчает размер зерна в алюминии и его сплавах до 0.5—1 мкм [9,10], а размер субзерна может достигать 0.2 мкм [11]. Основной недостаток метода — это образование бимодальности зеренной структуры, с участками мелких рекристаллизованных в центре образца и слабодеформированных зерен на его периферии. Это связано с возникающей неоднородностью деформации в разных точках образца при сжатии. Увеличение степени накопленной деформация при ВИК повышает однородность зеренной структуры, так при степени деформации е≥10, структура периферии и центра образца отличается незначительно [16,17].

Увеличить однородность и уменьшить размер зерна можно за счет наличия в сплаве крупных частиц размером больше 1 мкм, которые служат местами зарождения новых зерен как при статической так и при динамической рекристаллизации [18,19,20]. Основные параметры частиц вторых фаз, влияющих на формирование однородной мелкозернистой структуры- их размер, объёмная доля и морфология [21,22]. Стабильность зеренной струткры при нагревах обеспечивают наноразмерные частицы диспресоидов размером менее 100 нм [23–28]. Для образования таких частиц необходимы добавки переходных металлов, например Mn, Cr, Zr и Sc [26,27,29]. В сплаве системы AI–Mg–Sc, за счёт нанодисперсоидов AI₃Sc, в процессе ВИК формируется рекристаллизованная структура с размером зерен 1.2 мкм при 325°C при накопленной деформации 8.1 [11]. Промышленный сплав 1565ч системы AI–Mg–Mn, содержаший дисперсоиды марганцовистой фазы после ВИК при 350°C и накопленной деформации 10.5 имеет структуру с размером зерна 1–2 мкм [7,12]. Однако в сплаве

сохраняется бимодальность структуры после ковки, которая полностью исчезает только при применении последующей холодной прокатки и рекристаллизационного отжига.

Данное исследование посвящено анализу влияния ВИК при температуре 350°С на эволюцию зеренной структуры и частиц вторых фаз сплавов системы AI-Mg-Ni-Zr-Sc. Для изучения влияния крупных частиц вторых фаз на формирование структуры в процессе ВИК были получены три модельных сплава, отличающиеся содержанием никеля от 1 до 4%, и содержащих магний, цирокний и скандий в одиноковых количествах.

Для приготовления исследуемых сплавов использовали следующие шихтовые материалы: алюминий марки А99 (чистотой 99,99 %), магний марки Мг95 (чистотой 99,95 %). Для введения в сплавы переходных металлов использовали лигатуры: AI- 20 % Ni, AI- 4,3 % Zr, AI - 2,5 % Sc. Приготовление сплавов проводили в лабораторной электрической печи сопротивления с силитовыми нагревателями в графито-шамотных тиглях. С целью уменьшения выгорания магния, его вводили в расплав, завернутым в алюминиевую фольгу с помощью титанового колокольчика. После удаления шлака и отстаивания расплава в течение 10 мин при 800°C производили разливку. Термическую обработку проводили в печи электросопротивления Nabertherm N30/65A. Точность поддержания температуры при отжиге составляла ±1°C. Микроструктуру изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа (CЭM) Tescan-VEGA3 LMH с приставкой для энерго-дисперсионного (X-MAX80, Oxford Instruments) и при помощи светового микроскопа Axiovert 200MMAT «Carl Zeiss» в поляризованном свете. Микрошлифы для анализа готовили путем механического шлифования и полирования на установке Struers LaboPol, и электролитической полировки в хлорно-спиртовом электролите (A2 производства Struers) при напряжении (15–20) В, а так же после оксидирования в 10% водном растворе HF в H₃BO₄. Средний размер зерна определяли методом случайных секущих, проводили более 300 измерений на состояние. Погрешность измерений определяли экспериментально при доверительной вероятности 95%.



Рис. 1 Схема проведения ВИК.

Всестороннюю изотермическую ковку проводили в несколько этапов при начальной скорости деформации 5 мм/мин при температуре 350°С по схеме, приведенной на рисунке 1. Реализованная схема ковки накапливала за один проход 0.8 истинной деформации и 2.4 за полный цикл смен осей деформации. После каждого прохода,

образец поворачивали на 90° относительно исходного положения. Для уменьшения коэффициента трения использовали смазку на основе графита. Всего провели 5 циклов ковки (15 осадок).

На рисунке 2 представлены микроструктуры сплавов в литом состоянии. После кристаллизации в сплавах наблюдали алюминиевый твердый раствор (темный фон) и эвтектическую фазу (светлые включения), объемная доля которых составила 3, 5 и 9% соответсвенно. Первичных выделений фазы богатых цирконием или скандием обнаружено не было, в то время как участки с высокой концентрацией Ni соответствуют расположению эвтектических частиц. Данные, полученные методом энергодисперсионного и микрорентгеноспектрального анализа подтверждают наличие в сплавах фазы AI₃Ni. Дендритная ликвация полностью устранятся посредством низкотемпературного гомогенизационного отжига при 360°C, тогда как морфология эвтектических фаз остается неизменной.



Рис. 2 Структура сплавов 1N (a), 2N(b), 4N(c) в литом состоянии.

Частицы эвтектического происхождения несколько меняют морфологию после 15 осадок. В исходном состоянии частицы имели форму близкую к сферической с КФ =0.8 со средним размером 1.0±0.1 мкм, и разбросом от 0.3 до 2.8 мкм. После 15 циклов ковки размер частиц уменьшился в среднем до 0.8±0.1 мкм, а коэффициент формы увеличился до 0.9. При этом увеличение числа циклов приводит к повышению однородности распределения частиц в объеме образца.



Рис. 3 Микроструктура сплавов после 15 осадок при температуре 350°С.

Зеренная структура после первого цикла ковки неравномерная, с незначительно деформированными зернами, при этом наблюдали появление деформационных полос в теле зерен и несущественное уменьшение поперечного размера зерен в направлении последнего обжатия при осадке. Некоторое число рекристаллизованных зерен появляется в отдельных участках центрального сечения только при объемной доле частиц 9%. Зеренная структура после 15 циклов имеет смешанный тип с участками нерекристаллизованных зерен и участками мелких рекристаллизованных зерен со средним размером около 1 мкм. С увеличением объемной доли эвтектических частиц при прочих равных структурных параметрах существенно уменьшается доля исходных зерен с 50% при содержании 3% частиц до 5% в случае 9% частиц. Около 5% исходных

нерекристаллизованных зерен выявили только в приповерхностных областях трудно-прорабатываемых при ковке зонах.



Рис. 4 Зеренная структура сплавов 1N, 2N и 4N после литья и 15 осадок при температуре 350°С.

Таким образом, структура сплава с 9% крупных частиц, в отличие от сплавов с меньшим их количеством, является практически полностью рекристаллизованной и однородной после 5 циклов ковки, что является результатом увеличения числа зародышей новых зерен во время динамической/постдинамической рекристаллизации. Таким образом крупные частицы фазы AI₃Ni вносят значительный эффект в формирование однородной УM3 структуры при всесторонней изотермической ковке.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 17-79-20426.

- 1. Valiev R.Z., Zhilyaev A.P., Langdon T.G. Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications. New York. USA: . John Wiley & Sons Inc., 2014. 456 p.
- 2. Sakai T. et al. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions // Prog. Mater. Sci. Elsevier Ltd, 2014. Vol. 60, № 1. P. 130–207.
- 3. Kawasaki M. et al. Nano- and Micro-Mechanical Properties of UltrafineGrained Materials Processed by Severe Plastic Deformation // Adv. Eng. Mater. 2017. Vol. 19, № 1. P. 1–17.
- 4. Murashkin M. et al. Enhanced mechanical properties and electrical conductivity in ultrafine-grained AI 6101 alloy processed via ECAP-conform // Metals (Basel). 2015. Vol. 5, № 4. P. 2148–2164.
- 5. Langdon T.G. Twenty-five years of ultrafine-grained materials: Achieving exceptional properties through grain refinement // Acta Mater. Acta Materialia Inc., 2013. Vol. 61, № 19. P. 7035–7059.
- 6. Avtokratova E. et al. Microstructural evolution in Al–Mg–Sc–Zr alloy during severe plastic deformation and annealing // J. Alloys Compd. Elsevier B.V, 2016. Vol. 673. P. 182–194.
- 7. Mikhaylovskaya A. V. et al. The effect of isothermal multi-directional forging on the grain structure, superplasticity, and mechanical properties of the conventional al–mg-based alloy // Metals (Basel). 2019. Vol. 9, № 1. P. 27–31.

- 8. Aoba T., Kobayashi M., Miura H. Effects of aging on mechanical properties and microstructure of multidirectionally forged 7075 aluminum alloy // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier B.V., 2017. Vol. 700, № December 2016. P. 220–225.
- 9. Zhu Q. et al. Structure uniformity and limits of grain refinement of high purity aluminum during multidirectional forging process at room temperature // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. The Nonferrous Metals Society of China, 2014. Vol. 24, № 5. P. 1301–1306.
- 10. Padap A.K. et al. Ultrafine-grained steel fabricated using warm multiaxial forging: Microstructure and mechanical properties // Mater. Sci. Eng. A. 2009. Vol. 527, № 1–2. P. 110–117.
- 11. Sitdikov O. et al. Effect of temperature of isothermal multidirectional forging on microstructure development in the AI-Mg alloy with nano-size aluminides of Sc and Zr // J. Alloys Compd. Elsevier B.V, 2018. Vol. 746, № March. P. 520–531.
- 12. Kishchik M.S. et al. Effect of multidirectional forging on the grain structure and mechanical properties of the AI-Mg-Mn alloy // Materials (Basel). 2018. Vol. 11, № 11.
- 13. Estrin Y., Vinogradov A. Extreme grain refinement by severe plastic deformation: A wealth of challenging science // Acta Mater. Acta Materialia Inc., 2013. Vol. 61, № 3. P. 782–817.
- 14. Miura H., Nakao Y., Sakai T. Enhanced grain refinement by mechanical twinning in a bulk Cu-30mass%Zn during multi-directional forging // Mater. Trans. 2007. Vol. 48, № 9. P. 2539–2541.
- 15. Ringeval S. et al. Texture and microtexture development in an AI–3Mg–Sc(Zr) alloy deformed by triaxial forging // Acta Mater. 2006. Vol. 54, № 11. P. 3095–3105.
- 16. Markushev M. V., Avtokratova E. V., Sitdikov O.S. Effect of the initial state on nanostructuring and strengthening of middle- and high-strength age-hardenable aluminum alloys under severe plastic deformation (Review) // Lett. Mater. 2017. Vol. 7, № 4. P. 459–464.
- 17. Wang M. et al. Influence of cumulative strain on microstructure and mechanical properties of multidirectional forged 2A14 aluminum alloy // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier, 2016. Vol. 674. P. 40–51.
- Mikhaylovskaya A.V. V., Ryazantseva M.A.A., Portnoy V.K.K. Effect of eutectic particles on the grain size control and the superplasticity of aluminium alloys // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier B.V., 2011. Vol. 528, № 24. P. 7306–7309.
- 19. Humphreys F.J. The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium // Acta Metall. 1977. Vol. 25, № 11. P. 1323–1344.
- 20. Song X., Rettenmayr M. Modeling recrystallization in a material containing fine and coarse particles // Comput. Mater. Sci. 2007. Vol. 40, № 2. P. 234–245.
- 21. Nieh T.G., Wadsworth J., Sherby O.D. Superplasticity in metals and ceramics. New York: Cambridge university Press, 2005. 287 p.
- 22. Khani S. et al. Recrystallization behavior of multi-directionally forged over-aged and solution treated Al-Cu-Mg alloy during non-isothermal annealing // Mater. Des. Elsevier Ltd, 2017. Vol. 132. P. 250–256.
- 23. Zolotorevskiy V.S. et al. Evolution of the structure and mechanical properties of sheets of the Al--4.7 Mg--0.32 Mn--0.21 Sc--0.09 Zr alloy due to deformation accumulated upon rolling // Phys. Met. Metallogr. Springer, 2016. Vol. 117, № 11. P. 1163–1169.
- 24. Zolotorevskiy V.S. et al. Strength and substructure of AI–4.7Mg–0.32Mn–0.21Sc–0.09Zr alloy sheets // Phys. Met. Metallogr. 2017. Vol. 118, № 4. P. 407–414.
- 25. Mikhaylovskaya A. V. et al. Effect of homogenisation treatment on precipitation, recrystallisation and properties of AI 3% Mg TM alloys (TM = Mn, Cr, Zr) // Mater. Des. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 109. P. 197–208.
- 26. Ning J.L., Jiang D.M. Influence of Zr addition on the microstructure evolution and thermal stability of Al-Mg-Mn alloy processed by ECAP at elevated temperature // Mater. Sci. Eng. A. 2007. Vol. 452–453. P. 552–557.

- 27. Jones M.J., Humphreys F.J. Interaction of recrystallization and precipitation: The effect of Al3Sc on the recrystallization behaviour of deformed aluminium // Acta Mater. 2003. Vol. 51, № 8. P. 2149–2159.
- 28. Robson J.D. A new model for prediction of dispersoid precipitation in aluminium alloys containing zirconium and scandium // Acta Mater. 2004. Vol. 52, № 6. P. 1409–1421.
- 29. Robson J.D., Prangnell P.B. Dispersoid precipitation and process modelling in zirconium containing commercial aluminum alloys // Acta Mater. 2001. Vol. 49, № 4. P. 599–613.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИОННОГО ОТЖИГА НА ФОРМУ, РАЗМЕР И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТИЦ БЕТТА-ФАЗЫ СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-MG EFFECT OF HETEROGENATION ANNEALING MODE ON SHAPE, SIZE AND DISTRIBUTION OF BETTA-PHASE PARTICLES OF AL-MG BASED ALLOY

Кищик М.С., Котов А.Д., Кищик А.А., Михайловская А.В. Kishchik M.S., Kotov A.D., Kishchik A.A., Mikhaylovskaya A.V.

Россия, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», кафедра металловедения цветных металлов, tanais61@bk.ru

Полуфабрикаты из алюминиевых сплавов с ультрамелкозернистой структурой (УМЗ) обладают превосходными механическими свойствами: высокой удельной прочностью, пластичностью, усталостной вязкостью, высокоскоростной сверхпластичностью [1—4]. Одним из способов измельчения зерна в сплавах является применение «particle stimulated nucleation» (PSN) эффекта. Смысл этого метода заключается в том, что вблизи труднодеформируемых частиц размером 0,5-2 мкм в процессе холодной деформации формируются локальные искажения кристаллической решетки. При рекристаллизационном отжиге в этих местах образуются зародыши новых зерен. Чем выше плотность частиц в сплаве, тем больше мест предпочтительного зарождения новых зерен, соответственно, меньше средний размер зерна формируется [5–7]. Крупные частицы можно выделить из твердого раствора в результате гетерогенизации (по сути высокотемпературного старения). Первые работы по гетерогенизации доказали ее эффективность для сплавов 7ХХХ серии [8—11]. Термомеханическая обработка сплава АА7075 включает в себя гомогенизационный отжиг, стадию старения, теплую прокатку с обжатием 90% и рекристаллизационный отжиг. Микроструктурные исследования методом оптической и просвечивающей электронной микроскопии показали, что около частицы, образующейся на стадии старения, при рекристаллизации зарождаются новые зерна. Показано, что частицы размером более 0,75 мкм вносят основной вклад в измельчение зерна. Размер зерна в листах толщиной 2,5 мм, полученным по оптимальному режиму термообработки, составляет приблизительно 10 мкм в продольном и 6 мкм в поперечном направлениях, что в разы меньше, чем в листах полученных традиционным способом.

Авторами Lee, McNelley и др. проведена серия работ по изучению микроструктуры и показателей сверхпластичности сплава AI-10Mg с добавками 0,5Mn или 0,1Zr [12–14]. В работах использовали тот же подход для измельчения зерна, как в сплаве 7075. Сплавы после гомогенизационного отжига подвергали закалке и последующей теплой прокатке при 300°С, что ниже сольвуса. В процессе прокатки выделялась фаза AI₃Mg₂ (β-фаза) размером от 0,02 до 0,5 мкм и объёмной долей около 7%. Данная технология позволила получить размер зерна в листах менее 5 мкм. Сплав AI-10Mg-0,5Mn проявляет сверхпластичность в широком скоростном диапазоне с оптимальной скоростью деформации 5×10⁻³ с⁻¹ и удлинением в 550% при температуре 400°С, а сплав AI-10Mg-0,1Zr при температуре 300°С и скорости деформации 6,7×10⁻³ с⁻¹ имеет удлинение 450%, а при скорости деформации 6,7×10⁻² с⁻¹ имеет относительное удлинение свыше 200%.

Эффект PSN является одним из важнейших механизмов управления кинетикой рекристаллизации, который позволяет измельчать зерно и повышать однородность структуры. В работе [15] проводили исследование алюминиевого сплава AA2024 после всесторонней ковки и отжигов при 380°С и 450°С и при скоростях нагрева 10, 100 и 200 К/мин. В сплаве AA2024 имеется много крупных интерметаллических частиц (~1 мкм), среди которых в основном частицы, обогащенные железом. Они могут служить местами зарождения новых рекристаллизованных зерен в процессе отжига. Отжиг при 380°С и небольшой скорости нагрева приводит к снижению PSN эффекта и это объясняется тем, что в сплаве имеются мелкие частицы S'/S фазы, которые могут закреплять границы зерен (эффект закрепления Зинера). Образование частиц S'/S при отжиге со скоростью нагрева 10 К/мин происходит при 253°С и увеличение скорости нагрева может отсрочить зарождение этих частиц, так при отжиге при 450°С увеличивается количество новых зерен, образующихся вокруг крупных интерметаллических частиц. При отжиге 450°С температура достаточно высока для растворения мелких частиц S'/S (при всех исследованных скоростях нагрева) и там нет эффекта закрепления Зинера. Использование низкой скорости нагрева при отжиге до 450°С с приводит к большему среднему размеру зерна и более широкому распределению зерен по размерам из-за ранней активации участков зарождения новых зерен.

Несмотря на большое количество работ, посвященных описанию PSN-эффекта, не очевидно есть ли значимый эффект для традиционных деформируемых магналиев с 5-6% Mg. Магналии, являются важным материалом транспортного машиностроения. Сплав 1565ч, обладает высокими механическими, технологическими и эксплуатационными характеристиками и применяется для судостроения и железнодорожных цестерн. Представленная работа направлена на исследование влияния режима гетерогенизационного отжига на форму, размер и распределение частиц β-фазы на примере сплава 1565ч.

С целью определения оптимального режима вышеописанной термической обработки исследовали влияние времени выдержки и температуры гетерогенизационного отжига на микроструктуру и свойства рекристаллизованного сплава системы AI-Mg. Исследовали сплав 1565ч следующего химического состава, % (масс.): 5,7Mg; 0,8Mn; 0,7Zn0,1Zr; 0,1Cr; 0,07Ti; 0,3 Fe+Si, остальное AI. Исходным материалом служили горячекатаные заготовки, полученные в заводских условиях компанией ЗАО «Арконик СM3».

Температуры отжига выбирали, ориентируясь на температуру сольвуса сплава, полученного термическим анализом и из данных литературы [16,17]. Температура солидуса по данным составила 565 °C, температура сольвуса составила 280 °C, что согласуется с данными литературы.

Гетерогенизационный отжиг проводили при температурах: 130, 180, 230, 250 и 280 °С в течение 6, 12 и 24 часов при каждом режиме. Образцы получали по технологии включающей горячую и холодную прокатку с промежуточным гетерогенизационным отжигом в интервале температур 130–280 °С. Рисунок 1 демонстрирует микроструктуры сплава после разных режимов гетерогенизационного отжига.

Секция I: Конструкционные материалы



Рис. 1 Микроструктуры образцов после гетерогенизационного отжига, полученные методом световой микроскопии.

Методом количественного анализа в образцах, полученных по разным режимам гетерогенизационного отжига, определяли объемную долю и средний линейный размер выделившихся частиц (Рис.).



Рис. 2 Объемная доля (а) и средний размер частиц (б) в -фазы.

По данным микроструктурного анализа после гетерогенизационного отжига при температуре 130°С вне зависимости от времени выдержки, β – фаза выделяется преимущественно по границам зёрен. При температуре 180°С с увеличением времени выдержки до 24 часов количество частиц β-фазы увеличивается при более равномерном распределении. После 6 часов отжига при 230°С наблюдается большая доля частиц β – фазы, равномерно распределенной в матрице, и при дальнейшем увеличении времени выдержки видимых изменений в структуре не происходит. Изменения структуры после гетерогенизационного отжига при 250°С аналогичны изменениям микроструктуры при температуре 230°С, а при отжиге 280°С наблюдается растворение (уменьшение количества) частиц β-фазы, что подтверждается результатами исследований сканирующей микроскопии (Рис.).

Секция I: Конструкционные материалы



Рис. 3 Микроструктуры образцов после разных режимов гетерогенизационного отжига, полученные методом сканирующей микроскопии.

Качественную сравнительную оценку доли β-фазы в листах проводили с помощью рентгенофазового анализа (Рис.). После низкотемпературного отжига при 130°С в сплаве присутствуют алюминиевый твердый раствор с г.ц.к. решеткой (параметр а=0.4050 нм), фаза Al₆Mn с орторомбической решеткой (параметры а=0.75551 нм, b=0.64994 нм и с=0.88724 нм), β-фаза Al₃Mg₂ с гексагональной решеткой (параметры а=1.002 нм, с=1.6336 нм) [9].



Рис. 4 Рентгенограммы образцов, подвергнутых отжигу при разных температурах: а) фрагмент после гетерогенизационного отжига в течение 6 часов; б) фрагмент после гетерогенизационного отжига в течение 12 часов; в) фрагмент после гетерогенизационного отжига в течение 24 часов.

Анализ полученных данных показал, что отжиг горячекатаного листа при 130 °С не приводит к появлению на рентгенограмме пиков принадлежащих β-фазе, после 24 часов отжига при 180°С выявляются пики слабой интенсивности. Рентгенофазовым анализом β-фаза идентифицируется после отжига при 230°С (Рис.а) и 250°С уже после 6 часов, что говорит об интенсивном выделении частиц при этих температурах.

После гетерогенизационного отжига и последующей холодной деформации на 50% методом ПЭМ выявлено присутствие повышенного количества дислокаций вокруг выделенных частиц *β*-фазы (Рис.).





Рис. 5 Выделенные гетерогенизационным отжигом частицы в –фазы в окружении дислокаций после холодной деформации в сплаве 1565ч (ПЭМ).

Таким образом, максимальная объемная доля β-фазы с наибольшим размером частиц выделяется в процессе гетерогенизационного отжига в интервале температур 230 – 250°С и времени выдержки 6-12 часов. Выделение частиц позволяет получить более мелкое и равноосное зерно, что, в конечном счёте, повышает относительное механические свойства при комнатной температуре (Рис.5).

Работа выполнена при поддержке Министрества науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).

- 1. Zhemchuzhnikova D. et al. Peculiar spatiotemporal behavior of unstable plastic flow in an AlMgMnScZr alloy with coarse and ultrafine grains // Metals (Basel). 2017. Vol. 7, № 9.
- 2. Shabani M.J., Emamy M., Nemati N. Effect of grain refinement on the microstructure and tensile properties of thin 319 AI castings // Mater. Des. Elsevier Ltd, 2011. Vol. 32, № 3. P. 1542–1547.
- Murashkin M.Y. et al. Mechanical and electrical properties of an ultrafine grained AI-8.5wt. % RE (RE=5.4wt.% Ce, 3.1wt.% La) alloy processed by severe plastic deformation // Mater. Des. Elsevier Ltd, 2016. Vol. 90. P. 433–442.
- 4. Robson J.D. Microstructural evolution in aluminium alloy 7050 during processing // Mater. Sci. Eng. A. 2004. Vol. 382, № 1–2. P. 112–121.
- 5. Humphreys F.J. The nucleation of recrystallization at second phase particles in deformed aluminium // Acta Metall. 1977. Vol. 25, № 11. P. 1323–1344.
- 6. Belov N.A. Quantitative phase analysis of the AI-Zn-Mg-Cu-Ni phase diagram in the region of compositions of high-strength nickalines // Russ. J. Non-Ferrous Met. 2010. Vol. 51, № 3. P. 243–249.
- 7. Mikhaylovskaya A.V. V., Ryazantseva M.A.A., Portnoy V.K.K. Effect of eutectic particles on the grain size control and the superplasticity of aluminium alloys // Mater. Sci. Eng. A. Elsevier B.V., 2011. Vol. 528, № 24. P. 7306–7309.
- 8. Wert J.A. Identification of precipitates in 7075 AI after high-temperature aging // Scr. Metall. 1981. Vol. 15, Nº 4. P. 445–447.
- 9. Wert J.A. et al. Grain Refinement in 7075 Aluminum By Thermomechanical Processing. // Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci. 1981. Vol. 12 A, № 7. P. 1267–1276.
- 10. 1Wert J.A. Grain refinement and grain size control in superplastic forming // Jom. 1982. № September. P. 35–41.
- 11. Nes E., Wert J.A. Modeling of recrystallization in alloys with a bimodal particle size distribution // Scr. Metall. 1984. Vol. 18, № c. P. 1433–1438.
- 12. Lee E.W., McNelley T.R. Microstructure evolution during processing and superplastic flow in a high magnesium AIMg alloy // Mater. Sci. Eng. 1987. Vol. 93, № C. P. 45–55.
- 13. Lee E.W., McNelley T.R., Stengel A.F. The influence of thermomechanical processing variables on superplasticity in a High-Mg, Al-Mg alloy // Metall. Trans. A. 1986. Vol. 17, № 6. P. 1043–1050.
- 14. Lee E.W., McNelley T.R. Superplastic Al-Mg Alloys // JOM. 1987. Vol. 39, № 11. P. 57.
- 15. Moghanaki S.K., Kazeminezhad M., Logé R. Heating rate effect on particle stimulated nucleation and grains structure during non-isothermal annealing of multi-directionally forged solution treated AA2024 // Mater. Charact. 2017. Vol. 127. P. 317–324.
- Schurmann E., Geissler I.K. Phase Equilibria in the Solid Condition of Aluminum: the Magnesium-Rich Corner of the Ternary System of Aluminum-- Lithium-- Magnesium // Giessereiforschung. 1980. Vol. T.32, № 4. P. 163–174.
- 17. Massalski T.B. Binary alloy phase diagrams // ASM Int. 1992. Vol. 3. P. 2874.

 Михайловская А.В. et al. Влияние добавок Мп и Сг на кинетику рекристаллизации и параметры зернограничной релаксации сплава AI—4.9Mg // Физика Металлов И Металловедение. 2013. Vol. 114, № 3. P. 268—278.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВТОРИЧНОГО УГЛЕРОДНОГО ВОЛОКНА ДЛЯ ДИСПЕРСНОГО АРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ЩЕЛОЧЕАКТИВИРОВАННОГО ДОМЕННОГО ШЛАКА CARBON FIBER WASTE FOR DISPERSED REINFORCEMENT OF ALKALI-ACTIVATED COMPOSITES BASED ON BLAST FURNACE SLAG

Клименко^{1,2} Н.Н., Нистратов¹ А.В., Панина¹ А.А., Делицын² Л.М. Klimenko^{1,2} N.N., Nistratov¹ A.V., Panina¹ A.A., Delitsyn² L.M. ¹ Россия, ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, klimenko@muctr.ru ² Россия, ФГБУН ОИВТ РАН

Развитие композиционных материалов на основе щелочеактивированных отходов металлургии и топливно-энергетического комплекса, перспективных с экологической и экономической точки зрения, является перспективным направлением в области строительного материаловедения. Уникальное сочетание эксплуатационных и функциональных свойств в сочетании с эколого-экономическими преимуществами может быть достигнуто для композиционных материалов строительного назначения на основе щелочеактивированного доменного шлака путем дисперсного армирования силикатной матрицы фиброй (волокном). Для армирования композиционных материалов с хрупкой матрицей, обладающей сравнительно небольшой прочностью при изгибе и растяжении, обычно используют волокна, отличающиеся значительным сопротивлением разрыву и более высоким по сравнению с матрицей модулем упругости. Добавление такого рода волокон, как коротких, так и непрерывных, способствует изменению характера разрушения материала с хрупкого на квазипластичный со значительным улучшением прочности на изгиб и на разрыв, деформации при растяжении, ударной вязкости и способности к поглощению энергии [1].

При выборе армирующего наполнителя значительным преимуществом обладают волокна, отличающиеся невысокой стоимостью и оказывающих минимальное воздействие на окружающую среду. К такому типу волокон относится вторичное углеродное волокно, которое получают при переработке отходов углепластиков. Чаще всего после переработки вторичные волокна получаются рублеными, что ограничивает сферу их применения. В настоящее время промышленное производство с использованием переработанных волокон – довольно редкое явление в России, что объясняется неуверенностью производителя в реализации продукта, а покупателя – в достаточно высоких механических параметрах конечного изделия. Однако, актуальность задачи переработки отходов углепластиков не вызывает сомнений, поскольку в России и во всем мире неуклонно растет производство и потребление полимерных композиционных материалов, что вызывает острую необходимость в их вторичной переработке, позволяющей решить сразу несколько проблем: 1) экологическую – сокращение количества твердых и сложноразлагаемых отходов, затрат на их безопасное хранение или обезвреживание; 2) экономическую – снижение себестоимости изделий из вторичного углепластиков и поиск областей применения вторичных непрерывных волокон. Поэтому переработка отходов углепластиков и поиск областей применения вторичного волокна остается сложной, но актуальной задачей, несмотря на достаточно большой объем научнотехнической литературы, посвященной данной проблематике.

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния способа получения, концентрации и размера (длины) вторичного углеродного волокна на структуру, физико-механические свойства и характер разрушения дисперсно-армированных композитов на основе щелочеактивированного гранулированного доменного шлака ПАО «Тулачермет» (ГОСТ 3476-74). Мелкодисперсным наполнителем служил кварцевый песок (ГОСТ 22551-77). В качестве щелочного активатора использовали раствор силиката натрия (ГОСТ 13078-81) с силикатным модулем SiO₂/Na₂O=1÷3 и плотностью 1400 кг/м³ (табл. 1). Силикатный модуль жидкого стекла снижали путем добавления гидроксида натрия.

Сырьевой	Химический состав, мас. %									
материал	SiO ₂	AI_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	FeO	Na ₂ O	S _{общ}	MnO	SO ₃
Доменный шлак	35,79	10,31	44,43	6,89	-	0,22	-	1,89	0,47	-
Кварцевый песок	98,5	0,6	0,8	87	0,03	-	-	-	-	-
Жидкое стекло	31,7	0,35	0,17	-	-	-	11,3	-	-	0,12

Таблица 1. Химический состав* используемых сырьевых материалов.

*состав определяли методом мокрой химии

К качестве армирующего наполнителя использовали рубленое вторичное углеродное волокно (рис. 1), полученное путем пиролиза (при температурах 700, 800 и 900 °C) отходов углепластика композиционного материала, используемого в авиационной промышленности. Извлечение углеродного волокна производили на кафедре промышленной экологии РХТУ им. Д.И. Менделеева [2]. Результаты электронной микроскопии демонстрируют, что вторичное углеродное волокно представляет собой материал, состоящий из довольно гладких тонких нитей диаметром от 3 до 15 микрон, образованных атомами углерода, которые объединены в микроскопические кристаллы, выровненные параллельно друг другу.





Щелочеактивированный материал получали на основе тонкомолотой смеси (Syg=5000 см²/г) природного кварцевого песка и гранулированного доменного шлака, активированных жидким стеклом. Вторичное углеродное волокно вводили в сухую сырьевую смесь в концентрациях 0%, 0.5%, 1.5%, 2.5% и 3.5% (табл. 2). Для повышения гомогенности проводили дополнительное перемешивание сухой сырьевой смеси корундовыми мелющими телами при соотношении 1:3 на валковой мельнице в течение 30 минут. Полученную смесь затворяли жидким стеклом и вновь перемешивали. Образцы композиционного материала получали путем отверждения отформованной методом прессования сырьевой смеси в результате обработки паром в специальной камере при температуре 95±5°C в течение 5 часов. Методология эксперимента основана на комплексном анализе армированной щелочеактивированной системы в координатах «состав – структура – свойства». Полученные композиты были охарактеризованы по физико-механическим свойствам и структурным особенностям.

Сырьевые материалы	Содержание, мас.%
Тонкомолотая смесь доменного шлака и кварцевого песка: доменный шлак: 60 % кварцевый песок: 20 %	80
Щелочной активатор (р-р жидкого стекла)	20
Вторичное углеродное волокно	0; 0,5; 1,5; 2,5; 3,5

Таблица 2. Составы сырьевых смесей с добавкой волокна, мас. %.

Результаты исследования показывают, что при дисперсном армировании вторичным углеродным волокном композиционных материалов на основе щелочеактивированного доменного шлака наблюдается стабилизация или снижение прочности (рис. 2) и плотности композитов с повышением содержания волокна, при этом все образцы демонстрируют водостойкость. Причина такого влияния волокна на свойства материала может быть связана с микропористостью, возникающей между матрицей и волокнами при слабом химическом взаимодействии матрицы с волокном, либо полном его отсутствии.





Следует заметить, что дисперсное армирование вторичным углеродным волокном изменило характер разрушения композита. В неармированном образце при трёхточечном изгибе излом происходи по центру образца, а критическая трещина имеет довольно прямую траекторию. Образцы, армированные вторичным углеродным волокном, демонстрируют отклонение трещины от центра образца и отличие траектории её распространения от прямолинейной. Кроме того, армированные образцы сохраняют геометрическую целостность даже после снятия нагрузки, вызывающей появление критической трещины.

Известно, что прочность композиционных материалов определяется прочностью матрицы, прочностью волокна, их объёмным соотношением и прочностью межфазной границы, обусловленной взаимодействием между волокном и матрицей. Основная упрочняющая роль в дисперсно-армированных композитах на основе щелочеактивированных материалов отводится волокнам, которые тормозят рост трещин. Растущая трещина, столкнувшись с волокном, может либо отклониться, либо вытолкнуть волокно из матрицы. В обоих процессах поглощается энергия и замедляется рост трещины. Если трение и прочность связи между волокном и матрицей достаточная для предотвращения вытягивания волокна из матрицы, оно может выдерживать нагрузку до тех пор, пока не разорвется; в противном случае гладкая поверхность и слабое межфазное соединение волокно-матрица приводят к вытягиванию волокна без значительного сопротивления приложенной нагрузке, однако и в этом случае происходит поглощение энергии и рост работы разрушения. Таким образом, в дисперсно-упрочненных материалах обычно нагрузку воспринимает на себя матрица, в которой за счет армирующей дисперсной фазы создается структура, затрудняющая движение дефектов.

Механизм разрушения композита с хрупкой матрицей, упрочненной пластичным волокном, можно условно представить, как двухстадийный. На первой стадии при приложении нагрузки сначала происходит хрупкое разрушение матрицы вследствие накопления и концентрации напряжений на дефектах и микронеоднородностях структуры, таких как микропоры и межфазные границы. Зарождение критической трещины происходит при достижении критического уровня напряжений. На второй стадии распространяющаяся трещина взаимодействует с пластичными волокнами. Напряжения у вершины трещины, которая, как известно, является концентратором напряжений, приводят к деформации, удлинению и разрыву волокон. При этом работа разрушения данного композита существенно возрастает по сравнению с таковой для неармированного материала. Это происходит за счет затрат энергии трещины на работу пластической деформации всех частиц (волокон), попадающих во фронт трещины. В результате сопротивление развитию трещины повышается.

Увеличение длины волокна способствует повышению трения при вытягивании волокна из матрицы, что приводит к увеличению работы разрушения и в конечном итоге предела прочности композита. Подтверждением служат результаты эксперимента по установлению влияния длины вторичного углеродного волокна на свойства композита. Изменение длины волокна от 2 до 8 мм не оказывает значительного влияния на прочность при сжатии, однако позволяет повысить прочность при изгибе на 43 %.

Таким образом, в данной работе исследовали влияние способа получения, концентрации и длины вторичного углеродного волокна на структуру, физико-механические свойства и характер разрушения дисперсно-армированных композитов на основе щелочеактивированного гранулированного доменного шлака. Полученные результаты демонстрируют, что несмотря на некоторое снижение предела прочности армированных волокнами композитов по сравнению с образцами щелочеактивированного материала (образцы сравнения), изменяется характер их разрушения и после появления критической трещины они все еще способны воспринимать нагрузку. Это дополнительное сопротивление обусловлено поглощением энергии волокнами в процессе вытягивания их из матрицы при слабом взаимодействии между волокном и матрицей, либо за счет деформации, удлинения и разрыва волокон в случае более сильного взаимодействия с матрицей.

Исследования выполнены на оборудовании кафедры химической технологии стекла и ситаллов, кафедры промышленной экологии и Центра коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева

Исследование выполнено при финансовой поддержке РХТУ им. Д.И. Менделеева. Номер проекта Г-2020-023.

- 1. Ranjbar, N., Zhang, M.: Fiber-reinforced geopolymer composites: A review. // Cem. Concr. Compos. 107, 103498 (2020). https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103498
- Лонг В. К., Нистратов А. В., Клушин В. Н. Оценка целесообразности переработки отходов угле-и органопластиков в углеродные адсорбенты // Успехи в химии и химической технологии. — 2017. — Т. 31. — №. 9 (190).

CUHTE3 MAX- Φ A3 COCTABA TI₃SIC₂ II TI₃ALC₂ SYNTHESIS OF MAX-PHASES OF THE COMPOSITION TI₃SIC₂ AND TI₃ALC₂

Кобзарь В.С.², Перевислов С.Н. ^{1,*}, Лысенков А.С. ³ Kobzar V.S.², Perevislov S.N. ¹, Lysenkov A.S. ³

¹ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия

²ФГБОУ ВО Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

³ФГБУН Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, Москва, Россия *e-mail: perevislov@mail.ru

В последнее время большой практический интерес с точки зрения создания материалов для применения в машиностроении, авиакосмической и атомной промышленности вызывают так называемые MAX-материалы. MAX-фазы представляют собой семейство тройных слоистых соединений, отвечающих условной формуле M_{n+1}AX_n (n = 1, 2, 3...), где M — переходный d-металл (Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta); A — р-элемент (Si, Ge, AI, Ga, S, P, Sn, As, Cd, I, TI, Pb); X — углерод или азот [1—5]. Слоистые тройные карбиды и нитриды d- и р-элементов (MAX-фазы) проявляют уникальное сочетание свойств, характерных как для металлов, так и для керамики: малую плотность; высокую тепло- и электропроводность; высокую прочность; превосходную коррозионную стойкостью в агрессивных жидких средах, стойкость к высокотемпературному окислению и термическим ударам; легко подвергаются механической обработке; имеют высокую температуру плавления и являются достаточно стабильными при температурах до 1000 °С и выше [1].

Целью работы является синтез и изучение свойств MAX-фаз состава Ti₃SiC₂ и Ti₃AIC₂ из разных исходных компонентов.

Методика эксперимента

Исходные порошки Ti, Si, Al и TiC измельчали в вибрационной мельнице мелющими телами из твердого сплава в среде изопропилового спирта до размера 0,8—1,0 мкм. Размер частиц порошков определяли на лазерном анализаторе дисперсности MasterSizer 2000. Измельченные порошки и технический углерод в необходимом соотношении перемешивали в барабанном смесителе в среде изопропилового спирта в течение 5 ч. Суспензии сушили до влажности 5-7 %. Из порошков формовали образцы, которые сушили и спекали. Высокотемпературный синтез осуществляли в печи сопротивления СШВЭ 1,25/25 при температуре 1350 °C в течение 1 ч. Определяли фазовый состав синтезируемых образцов, затем их измельчали, порошки повторно синтезировали в установке горячего прессования модель Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20 при температуре 1300 °C, давлении 30 МПа, в течение 15 мин.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре Rigaku Smartlab 3 с Си*К* α -излучением и Ni-фильтром. Микроструктуру исследовали на электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 SBH.

Результаты работы

Согласно диаграммы состояния системы Ti–Si–C [6] термодинамически устойчивыми и возможными являются следующие реакции, приводящие к образованию фазы Ti₃SiC₂:

$$3Ti + Si + 2C = Ti_3SiC_2, \tag{1}$$

$$Ti + Si + 2TiC = Ti_3SiC_2.$$
 (2)

В таблице 1 приведены результаты высокотемпературного синтеза фазы Ti₃SiC₂ и горячего прессования материалов, полученных из исходных компонентов по реакциям (1) и (2). При меньшей температуре

высокотемпературного синтеза компонентов (1300 °C) в соответствии с реакцией 2 максимальное получаемое содержание фазы Ti₃SiC₂ – 72 мас. %. Помимо Ti₃SiC₂ при высокотемпературном синтезе 1350 °C формируется промежуточная фаза Ti₅Si₃. При температуре выше 1200 °C Ti₅Si₃ должна реагировать с TiC и Si с образованием Ti₃SiC₂. В обоих составах, синтезированных по реакции 1, в продуктах высокотемпературного синтеза и даже горячего прессования присутствует фаза TiSi₂, которая при температуре выше 1100 °C должна реагировать с образующимся TiC до получения Ti₃SiC₂. Вероятнее всего, выбранных технологических условий синтеза (температура и высокотемпературная выдержка синтеза, температура, давление и время горячего прессования) смеси порошков Ti + Si + C (реакция 1) не достаточно для получения стехиометрического продукта — фазы Ti₃SiC₂. Это может быть объяснено тремя этапами синтеза: синтез ϕ аз Ti₅Si₃ и TiSi₂ при температуре выше 700–800 °C (I этап синтеза), образование TiC при температуре 900–1000 °C (II этап синтеза) и взаимодействие Ti₅Si₃ и TiSi₂ с ТіС и Si при температуре выше 1000−1200 °С с образованием фазы Ті₃SiC₂ (III этап синтеза). Отсюда следует, что для получения однофазного продукта (Ti₃SiC₂) наиболее предпочтительным является синтез из компонентов Ti + Si + TiC, ограниченный двумя этапами, что также подтверждается в работах [7–10]. Использование в качестве исходных шихтовых композиций смесей Ti + SiC + C или Ti + SiC + TiC приводит к необходимости повышения температуры синтеза, из-за более слабой диффузией Ті в SiC, однако синтезировать гомогенный продукт (фазу Ti₃SiC₂) не удается. Напротив, увеличение температуры синтеза приводит к росту зерен фазы Ti₃SiC₂ и ослаблению прочности материала [7].

NIQ	Соотношение	Высокотемпературн	ый синтез	Горячее прессование		
реакции	компонентов Ti:Si:C	Содержание Ti ₃ SiC ₂ , мас. %	Плотность, %	Содержание Ti ₃ SiC ₂ , мас. %	Плотность, %	
1	3:1,5:2	86	81,6	90	97,6	
	3:1,2:1,8	89	82,0	94	98,2	
	3:1:2	89	81,7	95	98,0	
2	3:1,1:2	93	83,5	97	98,3	
	3:1,2:1,8	96	82,8	98	99,1	

Таблица 1.	Результаты синтеза	фазы	Ti ₃ SiC ₂
		φ	

Микроструктура материала Ti₃SiC₂ состоит в основном из пластинчатых зерен (рис. 1), размер которых регулируется температурой и временем горячего прессования.

Аналогичным методом высокотемпературного спекания с последующим горячим прессованием синтезирована еще одна MAX-фаза — Ti₃AIC₂. Параметры синтеза, при условии различных комбинаций исходных компонентов, и свойства синтезированных и спеченных материалов приведены в таблице 2. Получение однофазного продукта Ti₃AIC₂ осуществляется при использовании исходных компонентов Ti, AI, C и Ti, AI, TiC в соотношении 3:1,1:1,8 при температуре спекания 1350 °C, 1 ч с последующим уплотнением методом горячего прессования при 1300 °C, 30 МПа, 15 мин.



Рис. 1. Микроструктура материала Ti₃SiC₂, полученного высокотемпературным синтезом с последующим горячим прессованием

	Contuguida	Высокотемператур	ный синтез	Горячее прессование		
		Содержание Ті ₃ АІС ₂ ,		Содержание		
KOMIIOHEHIOB	KUMIIUHEHTUB TI.AI.C	мас. %	ПЛОТНОСТЬ, 70	Ті₃AIС₂, мас. %	ПЛОТНОСТЬ, 70	
Ti + Al + C	3:1,1:1,8	97	88,3	100	99,2	
Ti + AI + TiC	3:1:2	95	87,9	99	98,7	
	3:1,2:1,8	98	88,6	100	99,4	

Таблица 2. Результаты синтеза фазы Ti₃AIC₂

В процессе спекания при разных технологических режимах синтеза в продуктах присутствуют различные промежуточные фазы: Ti₃AI, TiAI, Ti₃AIC и Ti₂AIC. Интересным является факт, что однофазный продукт (Ti₃AIC₂) получается при синтезе из индивидуальных компонентов Ti, AI, C (таблица 2), в то время как при синтезе фазы Ti₃SIC₂ из элементарных порошков всегда остаются промежуточные фазы (таблица 1). Это может быть связано с большей реакционной способностью как порошков Ti, AI, C так и образуемых ими промежуточных соединений [11, 12].

Выводы

Материалы Ti₃SiC₂ и Ti₃AlC₂ получены методом высокотемпературного синтеза с последующим горячим прессованием. Наиболее однофазный материал получается из смеси исходных компонентов Ti + Si(Al) + TiC. Плотность материалов Ti₃SiC₂ достигает 99,1 %, при содержании основной фазы 98 %. Плотность материалов Ti₃AlC₂ достигает 99,4 %, при содержании основной фазы ≈ 100 %.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований (грант РФФИ-Росатом № 20-21-00056).

- 1. Медведева Н. И., Еняшин А. Н., Ивановский А. Л. Моделирование электронного строения, химической связи и свойств тройного силикокарбида Ti₃SiC₂ // Журнал структурной химии. 2011. Т. 52. № 4. С. 806-822.
- 2. Barsoum M. The M_{n+1}AX_n phases: a new class of solids // Prog. SolidSt. Chem. 2000. № 28. P. 201-281.
- 3. Истомин П. В., Надуткин А. В., Рябков Ю. И., Голдин Б. А. Получение Ti₃SiC₂ // Неорганические материалы. 2006. Т. 42. № 3. С. 292-297.
- 4. Zhang Z. F., Sun Z. M., Hashimoto H. Deformation and fracture behavior of ternary compound Ti₃SiC₂ at 25– 1300 °C // J. Materials Letters. 2003. № 57. P. 1295-1299.
- 5. Barsoum M. W., El-Raghy T. Processing and mechanical properties of Ti₃SiC₂: Reaction path and microstructure evolution // J. American Ceramics Society. 1999. № 82. P. 2849-2854.
- 6. Viala J. C., Peillon N., Bosselet F., Bouix J. Phase equilibria at 1000 °C in the AI–C–Si–Ti quaternary system: an experimental approach // Mater. Sci. Eng. A. 1997. V. 229. № 1–2. P. 95–113.
- 7. Sun Z., Hashimoto H., Tian W., Zou Y. Synthesis of the MAX phases by pulse discharge sintering // International Journal of Applied Ceramic Technology. 2010. V. 7. № 6. P. 704-718.
- 8. Sun Z. M., Zhang Z. F., Hashimoto H., Abe T. Ternary Compound Ti₃SiC₂: Part I. Pulse Discharge Sintering Synthesis // Mater. Trans. 2002. V. 43. № 3. P. 428-431.
- 9. Zhang Z. F., Sun Z. M., Hashimoto H., Abe T. Application of pulse discharge sintering (PDS) technique to rapid synthesis of Ti₃SiC₂ from Ti/Si/C powders // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. V. 22. № 16. P. 2957-2961.
- 10. Zhang Z. F., Sun Z. M., Hashimoto H. Rapid Synthesis of ternary carbide Ti₃SiC₂ through pulse-discharge sintering technique from Ti/Si/TiC powders // Met. Mat. Trans. A. 2002. V. 33. № 11. P. 3321-3328.
- 11. Zou Y., Sun Z. M., Hashimoto H., Tada S. Low temperature synthesis of single-phase Ti₃AlC₂ through reactive sintering Ti/Al/C powders // Mater. Sci. Eng. A. 2008. V. 473. № 1-2. P. 90-95.

12. Zou Y., Sun Z. M., Hashimoto H., Tada S. Synthesis of high-purity polycrystalline Ti₃AlC₂ through pulse discharge sintering Ti/Al/TiC powders // J. Alloys Compd. 2008. V. 456. № 1-2. P. 456-460.

ЭФФЕКТЫ УПРОЧНЕНИЯ В ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТАХ, НАПОЛНЕННЫХ ЧАСТИЦАМИ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА REINFORCING EFFECTS IN ELASTOMERIC COMPOSITES, FILLED WITH PARTICLES OF MINERAL FILLERS, BASED ON SILICON DIOXIDE AND CARBON

Корнев Ю. В., Семенов Н.А., Валиев Х.Х. Kornev Yu.V., Semenov N.A., Valiev Kh.Kh. Россия, Институт прикладной механики РАН, yurikornev@mail.ru

Эластомерные композиты — одни из наиболее перспективных конструкционных материалов, изделия из широко востребованы применяются В автомобильной, них И авиационной, космической, нефтеперерабатывающей и др. промышленности. При создании эластомерных композитов, конструкций и изделий из них существенное внимание уделяется вопросам экологии, а также повышению экономической эффективности и энергоэффективности при их производстве. В связи с этим, разработка новых типов упрочняющих высокодисперсных наполнителей для полимерных композиционных материалов, в том числе и природного происхождения, обеспечивающих оптимальный баланс механических свойств композитам и имеющих преимущества перед существующими решениями, является актуальной задачей.

Развитие представленного направления исследований включает разработку принципов создания и эластомерных композитных материалов основе полимерных на матриц и нового класса наноструктурированных минеральных наполнителей природного происхождения различного строения (например, шунгит, диатомит, галлуазит, продукты переработки рисовой шелухи и др.), а также исследование особенностей механического поведения и эффектов упрочнения в таких композитах с целью направленного регулирования их свойств. Предложенные новые исходные материалы для получения упрочняющих наполнителей эластомерных композитов, отличаются от существующих упрочняющих наполнителей (например, техуглерода и коллоидной кремнекислоты), меньшими затратами при получении, экологической безопасностью и, в зависимости от параметров их структуры, позволяют обеспечить полимерным композитам ряд уникальных свойств [1-3].

В ходе работ по получению высокодисперсных упрочняющих наполнителей природного происхождения для эластомерных композитов в ИПРИМ РАН разработана технология получения высокодисперсных наполнителей методом сверхтонкого измельчения исходного сырья (патент РФ 2442657). Наилучшие результаты были получены с применением в качестве исходного сырья породы шунгит и продуктов переработки рисовой шелухи. Контроль размеров и морфологии частиц до и после измельчения производили с помощью электронной и АСМ микроскопии, рис. 1. Для частиц, полученных из продуктов переработки рисовой шелухи методом измельчения, был установлен состав, который включает аморфную структура диоксида кремния (до 97%) и примеси углерода (3 – 5%). Так же отмечается, что исходные размеры частиц продуктов переработки рисовой шелухи, что исходные частицы имеют пористую слоистую структуру. На ряду с крупными частицами на снимках можно видеть и более мелкие частицы продуктов переработки рисовой шелухи, что говорит о достаточно широком распределении частиц по размерам.

После измельчения продуктов переработки рисовой шелухи отмечается значительное уменьшение размеров частиц (рис. 1 а, б по сравнению с рис. 1 в, д), установлено, что частицы способны к сильной агломерации. Размеры отдельных частиц составляют несколько десятков нанометров (рис. 1, д).

Исходная фракция шунгита представляет собой микродисперсные частицы со средним размером порядка 5 мкм, Рис. 1, г. После измельчения породы шунгит отмечается значительное уменьшение размеров частиц (рис. 1, г по сравнению с рис. 1, е), установлено, что частицы способны к сильной агломерации. Размеры отдельных частиц составляют несколько десятков нанометров (рис. 1, е). Так же, с помощью дисковой центрифуги CPS 2000, было установлено, что средний размер частиц полученных высокодисперсных наполнителей составляет до 700 нм.



Рис. 1 Изображения частиц продуктов переработки рисовой шелухи (ППРШ), и шунгита до и после измельчения. а, 6 – ППРШ исходный (SEM), в – ППРШ измельчённый, агломераты частиц (SEM), г – Шунгит исходный (SEM), д – ППРШ измельчённый, отдельные частицы (TEM), е – Шунгит после измельчения, отдельные частицы (ACM).

Полученные высокодисперсные наполнители вводились в эластомерные композиты на основе сополимера бутадиена и стирола. В качестве наполнителя применялись микродисперсные и субмикронные частицы, полученные из продуктов переработки рисовой шелухи. Так же применялись субмикронные частицы после окисления поверхности. Для лучшего диспергирования частиц наполнителя в объёме эластомерной матрицы применяли агент сочетания (модификатор поверхности) органосилан TESPT (бис (3-триэтоксисилилпропил) тетрасульфид).

Таким образом в работе рассматривается окисление поверхности продуктов переработки рисовой шелухи с частицами субмикронных размеров, введение в состав эластомерного композита агента сочетания органосилана TESPT. А также, эффект двойной модификации — применение в сочетании с окисленными субмикронными частицами органосилана TESPT с целью повышения эффективности взаимодействия наполнителя с эластомерной матрицей.

Составы приготовленных и исследованных образцов эластомерных композитов приведены в табл. 2. Смешение образцов проводилось в смесителе Haake PolyLab 300 QC. Смеси изготовлены на основе эластомерной матрицы сополимера бутадиена и стирола (СКС-30АРК, 30% стирола). Смешение проходило в две стадии. Температура при смешении не превышала 150°С.

Ингредиенты		№ образца/масс,ч,								
		1	2	3	4	5	6	7		
1	CKC-30APK	100	100	100	100	100	100	100		
2	Вулканизующая группа	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7		
5	Норман 346	3	3	3	3	3	3	3		
6	Оскид цинка	7	7	7	7	7	7	7		
7	Стеарин технический	2	2	2	2	2	2	2		
8	TESPT	-	-	-	-	3,9	3,9	-		
9	РИС БЕЛ УЗО	-	65	-	-	-	-	-		
10	РИС БЕЛ СУБМ	-	-	65	-	-	-	-		
11	рис Бел субм Ох	-	-	-	65	-	-	-		
12	РИС БЕЛ СУБМ TESPT	-	-	-	-	65	-	-		
13	РИС БЕЛ СУБМ TESPT+Ox	-	-	-	-	-	65	-		
14	РИС ЧЕРН УЗО	-	-	-	-	-	-	65		

Таблица 1. Составы эластомерных композитов

Где:

РИС БЕЛ УЗО — Аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи, обработка ультразвуком (микрочастицы)

РИС БЕЛ СУБМ - Аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи, обработка тонкий помол (субмикрочастицы)

РИС БЕЛ СУБМ Ох - Аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи, обработка тонкий помол (субмикрочастицы), окисленный

РИС ЧЕРН УЗО - Аморфный диоксид кремния из рисовой шелухи, обработка ультразвуком (микрочастицы) с содержанием углерода порядка 60%

Определение упруго-прочностных свойств образцов эластомерных композитов производилось в соответствии с ГОСТ 252-75 на разрывной машине UTS-10. Испытания проводили при температуре от +18 °C до +25 °C и скорости движения активного захвата (500±25) мм/мин. В ходе эксперимента определяются зависимости напряжение — относительное удлинение. Полученные экспериментальные данные представлены на рисунке 2 и в таблице 2.



Рис. 2 Зависимости напряжение – относительное удлинение для образцов эластомерных композитов №№ 1 – 7.

Покоротоли	Образец								
ПОказатели	1	2	3	4	5	6	7		
Напряжение при удл. 100%, МПа	0,8	1,9	1,9	1,9	3,1	3,1	1,9		
Напряжение при удл. 200%, МПа	1,25	2,5	3,8	3,9	11,7	9,4	2,5		
Напряжение при удл. 300%, МПа	-	3,1	5,0	5,7	-	18,6	3,1		
Условная прочность при растяжении, МПа	1,5	3,7	21	17,3	18,5	19,5	3,6		
Относительное удлинение, %	243	369	718	509	265	307	440		

Таблица 2. Упруго-прочностные свойства эластомерных композитов

Полученные экспериментальные данные (рис. 2, табл. 2) показывают прежде всего на значительный эффект упрочнения при уменьшении среднего размера частиц продуктов переработки рисовой шелухи. Так для микрочастиц получены средние значения прочности на уровне 3,7 МПа (образцы 2, 7), в то время как для субмикронных частиц, при прочих равных условиях, средняя прочность достигает порядка 21 МПа (образец 3). Тем не менее, для субмикронных частиц отмечается существенное увеличение относительного удлинения до 718%. Окисление поверхности частиц приводит к некоторому уменьшению прочности и условному удлинению

(образец 4), однако прочность сохраняется на довольно высоком уровне для данного класса наполнителей и составляет порядка 17 МПа. Добавление агента сочетание TESPT в составы с субмикронными частицами (образцы 5 и 6) продуктов переработки рисовой шелухи, содержащие до 99,9% аморфного диоксида кремния, в основном приводит к уменьшению относительного удлинения при разрыве и существенному увеличению напряжений при удлинении. Прочность данных композитов возрастает не существенно, до 19,5 МПа. Образец с окисленной поверхностью частиц (образец 6) отличается несколько большим относительным удлинением и несколько большей прочностью. Т.е. в случае применения агента сочетания TESPT окисление поверхности субмикронных частиц продуктов переработки рисовой шелухи является оправданным и повышает эффективность данного агента сочетания с точки зрения эффекта упрочнения (сравнение образца 4 и 6). Применение агента сочетание в случае не окисленных субмикронных частиц продуктов переработки рисовой шелухи, наоборот, приводит к некоторому снижению прочности (сравнение образцов 3 и 5). Приведённые эффекты показывают на существенное влияние функциональности поверхности субмикронных частиц наполнителя на механические свойства эластомерных композитов с продуктами переработки рисовой шелухи. Минимальные значения прочности композитов в данном эксперименте получены для микрочастиц наполнителя не зависимо от состава данных частиц (сравнение образцов 2 и 7). Так, в образце 2 наполнитель состоит на 99,9% из аморфного диоксида кремния, а в образце 7 на 60% из графитоподобного углерода и на 35% из аморфного диоксида кремния.

Полученные экспериментальные данные показывают на значительный эффект упрочнения до пяти раз при уменьшении среднего размера частиц. Установлено, что наиболее эффективными с точки зрения эффекта упрочнения при применении в качестве наполнителя являются частицы на основе аморфного диоксида кремния, полученные из продуктов переработки рисовой шелухи, и порода шунгит. Показано существенное влияние функциональности поверхности и соотношения углерод/диоксид кремния субмикронных частиц наполнителя на механические свойства эластомерных композитов. Установлено, что новые классы упрочняющих наполнителей в перспективе могут быть рекомендованы для практического применения.

Исследование выполнено в рамках проекта АААА-А19-119012290177-0.

- Kornev Yu. V., Boiko O.V., Guskov D.V., Semenov N.A., Experimental investigation of the reinforcing effect of organosilane-modified nanodispersed mineral shungite in elastomeric composites. // Composites: Mechanics, Computations, Applications. An International Journal, 2016. -3 (7): - p. 189-200.
- Корнев Ю.В., Семенов П.Е., Семенов Н.А., Соляев Ю.О., Валиев Х.Х. Механические свойства эластомерных композитов, упрочненных частицами минеральных наполнителей на основе диоксида кремния и углерода//В сборнике: XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики Сборник трудов. В 4-х томах. 2019. С. 1433-1435.
- 3. Garishin O.K., Shadrin V.V., Kornev Yu.V. Mechanical studies of rubber micro and nanocomposites promising for the tire industry. Uniaxial and biaxial tests//Materials Physics and Mechanics. 2019. T. 42. № 4. Pp. 445-454.

MMA СВАРКА АУСТЕНИТНОЙ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЙ СТАЛИ ТОЛЩИНОЙ 10 И 45 MM MMA WELDING OF AUSTENITIC NITROGEN-CONTAINING STEEL WITH A THICKNESS OF 10 AND 45 MM

Костина В.С., Костина М.В., Мурадян С.О., Кудряшов А.Э. Kostina V.S., Kostina M.V., Muradyan S.O., Kudryashov A.E.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии vskostina@yandex.ru

Использование одного режима ручной дуговой сварки на разных толщинах свариваемого изделия может привести к получению разных свойств сварных соединений при одинаковой толщине плавящегося сварочного электрода. В виду этого интерес представляло проведение ММА сварки горячекатаного листового проката аустенитной коррозионностойкой стали 04X20H6Г11M2AФБ (~ 0,5%N), толщиной 10 и 45 мм, с применением сварочного электрода марки ЭА-868/20* (10X19H23Г2M5ФАТ) (табл. 1) по режиму: I = 110-140 A, U= 24-28B; скорость сварки 3 м/ч; разделка кромок под сварку X-образная¹.

	Химический состав, % масс (Fe — и примеси — остальное)										
Марка	Ν	Si	Cr	Ni	Mn	Мо	V	Nb	С	S	Р
							не более				
04Х20Н6Г11М2АФБ	0,45-0,5	0,1-0,4	18,5-20	7-7,8	10,5-11	1-2	0,15	0,18	0,05	0,005	0,015
ЭА-868/20 (10Х19Н23Г2М5ФАТ)	0,2-0,3	0,4-0,5	18-18,7	22-23	2,5-3	4-5	2	-	0,12	0,006	0,015

Таблица 1. Химический состав ОМ и металла сварочного электрода

Структура свариваемого ОМ характеризуется наличием разнозернистости. Зона термического влияния в виде зоны рекристаллизованных зерен у сварных соединений толщиной 10 мм является слабовыраженной (рис. 1). Ширина этой «неочевидной» зоны составляет 100-200 мкм. Зона термического влияния сварного соединения толщиной 45 мм в разных участках имеет разный размер. Ее ширина достигает 750 мкм (рис. 2). Поры и трещины отсутствуют у всех сварных соединений.



Рис. 1 Микроструктура сварного соединения проката 10 мм в области зоны сплавления

¹ СС-сварное соединение, МШ-металл шва, ЛС- линия сплавления, ЗТВ-зона термического влияния, ОМосновной металл.


Рис. 2 Общий вид левой (а) и правой стороны (б) сварного соединения проката 45 мм

Механические свойства были испытаны на образцах СС, проката 10 и 45 мм, металле электрода и ОМ, причем у сварных соединений металл шва располагался по центру (табл. 2). Предел текучести разрывных образцов, изготовленных из СС выше предела текучести ОМ и металла сварочного электрода. Причиной более высокой прочности металла СС являются, очевидно, упрочнение 3С и 3TB выделяющимися наноразмерными частицами нитридов и мелкий размер зерна в 3С. Действительно: наиболее высокая твердость наблюдается у

металла на 3С (HV50 = 330-360), затем она убывает в ряду: 3TB \rightarrow OM (305-315 \rightarrow 270-290). Самой меньшей твердостью обладает МШ (250-270).

Вид металла	σ _{0,2} , МПа	$\sigma_{\scriptscriptstyle B}$, МПа	δ, %	ψ, %	КСV, МДж/м ²	КС U, МДж/м²
СС проката 10 мм	597	800	21	29	≥ 2,0	
ОМ, прокат 10 мм	540	854	57	71	2,5	
10Х19Н23Г2М5ФАТ	530	770	33	55	1,08	
СС проката 45 мм	578	828	20	34		1,25
ОМ, прокат 45 мм	545	924	46	58		-

Таблица 2. Механические свойства образцов сварных соединений проката 10 и 45 мм, металла электрода и основного металла при 20°C

Характеристики пластичности разрывных образцов СС, как видно из таблицы 2, ниже характеристик пластичности, определенных отдельно на ОМ проката 10 и 45 мм и металле электрода. Это может быть связано с наличием значительного числа включений, прежде всего — крупных частиц в МШ; при растяжении зона сосредоточенной пластической деформации (шейки) начинает формироваться в МШ, начиная с линий сплавления с обеих сторон сварного соединения; трещина, приводящая к разрушению, образуется в МШ (рис. 3).



Рис. З Половинки образца в зоне образования шейки и разрушения (МШ)

Работа выполнена по госбюджетной тематике ИМЕТ РАН 075-00746-19-00.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ КОМПЛЕКСНОЙ ДИАГНОСТИКЕ ПРИЧИН КОРРОЗИОННОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ АУСТЕНИТНОЙ СТАЛИ ТИПА 18CR-10NI RESEARCH METHODS FOR COMPLEX DIAGNOSTICS OF CAUSES CORROSION DAMAGE OF AUSTENITIC STEEL TYPE 18CR-10NI

Кудряшов А.Э., Костина М.В., Костина В.С., Мурадян С.О. Kudriashov A.E., Kostina V.S., Kostina M.V. Muradian S.O.

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

Цель работы — выявление причин появления общей и питтинговой коррозии на поверхности деталей из стали типа 18-10 которые эксплуатировались непродолжительное время в составе опытной установки в воздушной среде. Участки металла после механического удаления тонкого слоя сплошной ржавчины содержали одиночные питтинги (250 — 600 мкм), расположенные как в виде отдельных ямок, так и групп ямок. На основе литературных данных [1—5] предположили, что причина появления питтингов - дефекты аустенитной структуры, в т.ч. включения. Задачами работы были комплексные исследования химического, фазового состава, структуры стали во взаимосвязи с её коррозионной стойкостью.

Анализ химического состава. Данные сертификата на прутки стали типа 18-10 (AISI 304, зарубежная поставка) не давали ответа на вопрос о причинах коррозии деталей. Был проведен анализ химического состава металла исходных прутков (не имевших следов ржавчины) и металла образцов, отобранных от деталей. Для этого использовали оптико-эмиссионный спектральный анализатор Magellan Q 8 ("Bruker") и рентгенофлуоресцентного анализатор Titan S 1 ("Bruker"). Образцы металла деталей вырезали из участков без ржавчины, а также со средней и сильной степенью коррозионного поражения. металл деталей, где была обнаружена ржавчина содержит 0,266 ± 0,066 масс.% серы. В металле где признаков коррозии не было, содержится серы: - в металле деталей 0,027 %, в металле прутков – 0,037 %. Таким образом, даже в «чистом» по сере металле количество серы на 0, 07 – 0,017 % выше, чем регламентировано российским стандартом, и на 0,07 % выше, чем регламентировано российским стандартом, и на 0,07 % выше, чем регламентировано стандартом ASTM A 240 на сталь AISI 304. В металле поврежденных коррозией деталей содержание серы превышает регламентированное стандартами на порядок. Металл деталей, пораженных коррозией имеет химический состав, несколько отличающийся от состава по сертификату на сталь по стандарту ASTM A 240 (заготовки для деталей), в результате от расположена на диаграмме Шеффлера-Делонга в области, где возможно образование мартенсита, а аустенит – метастабилен.

Микроструктура — нетравленый шлиф. Исследование разных участков полированного нетравленого шлифа данной стали (оптический микроскоп Olympus GX51) выявило по всему объему строчки вытянутых в направлении прокатки включений одинаковой морфологии в светлой аустенитной матрице (рис.1), расположенные на расстоянии 10 — 50 мкм друг от друга.



Рис. 1 Строчечные включения в стали 18Cr-10Ni на нетравленом полированном шлифе

Размер включений в поперечном сечении составил от < 1 мкм до ~ 5 мкм, в продольном сечении - от <1 мкм до ~ 50 мкм; их объемная доля составляет 2,3 %. С учетом литературных данных о негативном влиянии крупных сульфидных включений на коррозионную стойкость и информации о повышенном содержании серы в деталях, пораженных коррозией было выдвинуто предположение, что включения в аустените представляют собой сульфиды.

Микрорентгеноспектральный анализ спектров в участках внутри частиц (сканирующий электронный микроскопа Tescan Vega II SBU с приставкой INCA Energy 300 для энергодисперсионного микроанализа) показал, что частицы содержат значительное количество марганца и серы, и являются сульфидами марганца; два спектра также показали наличие Са и Si. Аустенит соответствует составу (17-19)Cr-(8-10)Ni.

Исследование микроструктуры стали после химического травления (рис. 2) показало, что сталь имеет структуру горячекатаного отожжённого металла с равноосными зернами аустенита размером 5 — 50 мкм и характерными для аустенита двойниками отжига. Помимо отмеченного выше наличия строчек сульфидной фазы, особенностью микроструктуры было наличие зерен темного цвета, доля которых на шлифе составляла около 20% от общего числа зерен. При большем увеличении выявлялась их игольчато-пластинчатая структура, характерная для мартенсита.



Рис. 2 Микроструктура изученной стали 18Cr-10Ni с включениями MnS и зернами мартенсита.

Для подтверждения предположения о наличии в стали мартенсита провели исследования методами ферритометрии, рентгеноструктурного фазового анализа (РФА), микроиндентирования под нагрузкой. Точечным зондом ферритометра были сделаны замеры в 11 зонах образца, где отмечалось наличие коррозионных питтингов. Среднее значение показаний ферритометра (МВП-2М, диапазон измеряемого содержания ферромагнитной фазы до 25 %) составило 0,77 %, что подтверждает присутствие небольшого количества ферромагнитной фазы в аустенитной матрице. Данные РФА металла шлифа (механически полированного, химически травленого, имеющего структуру, представленную на рис. 2), близки к данным ферритометрии, показывая наличие в структуре 99 % аустенита и 1 % мартенситной фазы. В то же время оценка объемной доли мартенситной составляющей ΣV(α)M, проведенная с использованием линейного метода Розиваля по фотографиям микроструктуры, полученным при увеличении $\times 500$ дала результат: $\Sigma V(\alpha)M = 22$ %, с абсолютной погрешностью измерений ε = 10 %. Измерения микротвердости по Виккерсу показали, что визуально светлые участки шлифа (аустенит) имеют HV 177, а участки с игольчатой и игольчато-реечной микроструктурой (мартенсит). более высокий уровень твердости (HV 203). Однако известно, что мартенсит характеризуется твердостью HV свыше 300 — 350. Оценка объемной доли мартенсита разными методами позволила считать, что мартенситные участки есть только на поверхности стали и имеют небольшую толщину, не более 4 — 5 мкм, а определенная методом Розиваля доля мартенсита 22 % характеризует лишь количество фазы в поверхностном слое. Соответственно результаты индентирования в участках с мартенситной структурой являются интегральной характеристикой металла более твердого тонкого поверхностного мартенситного слоя и находящегося под ним слоя аустенита, в который индентор проникает при испытании.

По формуле Т. Гладмена, Дж. Хаммонда и Ф. Марша [6] для изученной стали **была рассчитана температура образования мартенсита деформации** М_{d(30/50} (при которой 50 % мартенсита образуется под воздействием истинного напряжения деформации в 30 %):

$$M_{d\left(\frac{30}{50}\right)}(°C) = 497 - 462(%C + %N) - 9,2(\%Si) - 8,1(\%Mn) - 13,7(\%Cr) - -20(\%Ni) - 18,5(\%Mo)$$
(1)

Эта температура составила 26 °С, т.е. аустенит этой стали нестабилен к деформационному мартенситному превращению при комнатной температуре. Предположили, что изученная сталь, в силу выявленной метастабильности её аустенита реагирует на механическое воздействие (например — токарная обработка, шлифование), образованием в поверхностном слое мартенсита деформации. Это предположение было подтверждено литературными данными [7] для стали подобного типа.

Испытания на общую коррозию в 20 % водных растворах NaCl, HNO₃ в течение 745 ч показали отсутствие коррозионного поражения. При приложении разности потенциалов наблюдалось активное травление поверхности образцов изученной стали в 5-, 10- и 20 % растворах HNO₃, что говорит об уязвимости исследуемого материала к электрокоррозии и недопустимости возникновения разности потенциалов, в том числе и локальных, которые могут быть вызваны неоднородностью образца.

Анализ литературных данных для коррозионностойких Cr-Ni сталей показал, что: - частицы сульфидов марганца размером более 1 мкм способствуют процессам питтингообразования [1—5]; прирост объемной доли вызванного деформацией мартенсита приводит к снижению стойкости к питтинговой и общей коррозии [8—13].

Комплекс исследований позволил сделать заключение:

В металле изученной стали типа 18-10 (AISI 304) содержание серы почти в 10 раз выше предусмотренного стандартом ASTM A 240 количества этой примеси (0,03 мас.%), поэтому в структуре стали имеется ~2,3 об.%. сульфидов марганца, в виде частиц длиной от < 1 до ~ 50 мкм, образующих строчки и скопления. Ввиду своей морфологии и размера более 1 мкм они коррозионно-опасны. Сталь имеет метастабильный аустенит, расчетное значение $M_{d(30/50)}$ для него составило 26 °C. В поверхностном слое стали содержится мартенсит деформации, образованный, очевидно механическим воздействием на металл (точение, шлифование). Изученная сталь, в случае приложения электрического потенциала, активно корродирует в растворах кислот, хотя в отсутствие потенциала не склонна к общей коррозии в 20 % NaCl, HNO₃. С учетом литературных данных о том, что мартенсит деформации в сталях типа 18-10 вызывает снижение их стойкости к питтинговой коррозии в растворах кислот и солей, можно заключить, что наличие скоплений частиц сульфидов в отдельных участках металла, в сочетании с присутствием в этих участках мартенсита деформации явилось причиной коррозионного повреждения деталей из исследованной стали.

Авторы выражают благодарность В.И. Криворотову за проведенные исследования хим. состава и эксперименты по электрохимической коррозии.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Фрейман Л.И. Легирующий эффект Мо в нержавеющей стали, усиливающийся за счет уменьшения примесей S и Mn / Л.И. Фрейман, Я.М. Колотыркин, И.И. Реформатская и др. // Защита металлов, 1992, т. 28, № 2, с. 179 – 184.

- 2. Реформатская И.И. Образование сульфидных включений в структуре сталей и их роль в процессах локальной коррозии / И.И. Реформатская, Л.И. Фрейман // Защита металлов, 2002, т. 37, № 5, с. 511 516.
- Колотыркин Я.М. Роль неметаллических включений в коррозионных процессах / Я.М. Колотыркин, Л.И. Фрейман // Итоги науки и техники. Сер.: Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНИТИ, 1978, т. 6. с. 5 – 52.
- 4. Реформатская И.И. Влияние структурообразующих факторов на коррозионно-электрохимическое поведение железа и нержавеющих сталей / И.И. Реформатская // М., Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2008, т. LII, № 5, с. 16 24.
- Малиночка Я.Н. Изменение сульфидов и свойства стали при высоком нагревании. Сталь и неметаллические включения / Я.Н. Малиночка // Тем. сб. научн. тр. ЦНИИчермет, М.: Металлургия, 1980. с. 66 – 78.
- Pistorius P.C. Low-nickel austenitic stainless steels: Metallurgical constraints / P.C. Pistorius, M. Du Toit // Proceedings of the 12th International Ferroalloys Congress (INFACON XII), Helsinki, Finland, 2010, pp. 911-917.
- Пушин В.Г. Электронно-микроскопическое исследование структурно-фазовых превращений в нержавеющей стали 12Х18Н10Т, подвергнутой высокочастотному гидродинамическому воздействию под высоким давлением / В.Г. Пушин, Е.Ю. Мурышев, Е.С. Белослудцева, Н.Н. Куранова, А.В. Пушин, А.Э. Свирид, А.Н. Уксусников, А.И. Ананьев, В.Г. Шевченко // Фундаментальные исследования, серия Технические науки, 2017, № 10, С. 255 – 260.
- Ковалев А. Влияние изотермического α'-мартенсита на механические свойства и коррозионную стойкость высоколегированных литых Cr-Mn-Ni-сталей / А. Ковалев, А. Вейсс, П.Р. Шелер, К. Воробьев, М. Кришер, Х.Е. Фридрих // Вестник пермского государственного технического университета. машиностроение, материаловедение, 2011, № 4. с. 7 – 14.
- Abreu H. F. Deformation Induced Martensite in an AISI 301LN Stainless Steel: Characterization and Influence on Pitting Corrosion / H. F. Abreu, S. S. Carvalho, P. L. Neto, R. D. Santos, V. Freire, Paulo Maria de Oliveira Silva, S. Tavares // Materials Research, 2007, Vol. 10, no. 4, pp. 359 – 366.
- Barbucci A. Electrochemical and corrosion behaviour of cold rolled AISI 301 in 1M H₂SO₄ / A. Barbucci, M. Dellucchi, M. Panizza, M. Sacco, G. Cerisola // Journal of Alloys and Compounds, 2001, pp. 317 318; 607 611.
- Ozgowicz W. Effect of deformation-induced martensite on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of X5CrNi18-8 stainless steel / W. Ozgowicz, A. Kurc, M. Kciuk // International Scientific Journal, 2010, vol. 43, no. 1, pp. 42 – 53.
- Shanlin He. Effect of Deformation-Induced Martensite on Protective Performance of Passive Film on 304 Stainless Steel / He. Shanlin, Jiang Daming, Sun. Zhaoyuan // International Journal of Electrochemical Science, 2018, vol. 13, pp. 4700 – 4719.
- Monrrabal G. Influence of the cold working induced martensite on the electrochemical behavior of AISI 304 stainless steel surfaces / G. Monrrabal, A. Bautista, S. Guzman, C. Gutierrez, F. Velasco // Journal of Materials Research and Technology, 2019, vol. 8, no. 1, pp. 1335 – 1346.

ВОЗДЕЙСТВИЕ НАВОДОРОЖИВАНИЯ НА НАПРЯЖЁННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ КРУГОВОЙ ОБОЛОЧКИ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА EFFECT OF HYDROGENATION ON THE STRESS-STRAIN STATE OF A CIRCULAR SHELL MADE OF TITANIUM ALLOY

Кузнецова В.О.¹ Kuznetsova V.O.¹

¹ Россия, ФГБОУ ВО «Тульский государственный университет, e-mail: kuznecova_violetta@mail.ru

Титановые сплавы имеют широкое применение в строительстве: для изготовления сооружений и конструкций в нефтегазовой, авиационной и ракетной отраслях. Это вызвано тем, что сплавы титана обладают широким набором ценных свойств, таких как: высокая стойкость к разрушению, малый удельный вес, высокая механическая и жаропрочность, пластичность при низких температурах и пр. Сплавы титана, изначально не обладая восприимчивостью к виду напряженного состояния, в процессе воздействия коррозионных водородосодержащих сред получают свойства разносопротивляемости, изменяющиеся с течением времени. Это приводит к повышению хрупкости и раннему разрушению.

Целью данной работы является изучение воздействия агрессивной водородной среды (наводороживания) на механические свойства титанового сплава TC5. Актуальность задачи заключается в том, что образец исследования представлен в виде цилиндрической оболочки, а работ, посвящённых конструкциям такого типа из материалов, подверженных наводороживанию, практически нет. Следовательно, актуализируем известные классические теории и модели расчёта конструкций, эксплуатирующихся в водородосодержащих средах, для расчёта поставленной задачи.

Объектом исследования является круговая цилиндрическая оболочка, выполненная из титанового сплава TC5, нагруженная внутренним давлением 5 МПа и имеющая жёсткую заделку по периметру. Длина оболочки 3 м, радиус 0,5 м. Местоположение любой точки на средней поверхности цилиндрической оболочки определяется гауссовыми координатами α_1 и α_2 , с учётом: u – осевых перемещений, v – касательных перемещений, w – радиальных перемещений при действии равномерно распределённой внутренней поперечной нагрузки q, как показано на рисунке.



Рис. 1. Расчётная схема оболочки

С течением некоторого времени, соответствующего большим градиентам концентраций агрессивных водородных сред, наблюдается колоссальное изменение характера напряженно-деформированного состояния, достигающее для напряжений 20% в сжатых и 24% в растянутых зонах. Колебания в напряжениях, полученных в работах Овчинникова И.Г. и Кирилловой Л.А. [1-3, 5-6], достигают несколько иных величин и составляют 15% и 34%, соответственно.

Так модель влияния газонасыщения, построенная в данной работе, основана на подходах построения определяющих соотношений разносопротивляющихся материалов, предложенных в работах Матченко Н.М и Трещева А.А. [7, 11,12] Указанный подход имеет достаточно гибкий механизм учета разносопротивляемости и демонстрируют высокую точность согласования получаемых теоретических предсказаний с экспериментальными данными по деформированию широкого круга материалов при сложных видах напряженного состояния.

- 1. Овчинников, И.Г. Математическое моделирование процесса взаимодействия элементов конструкций с агрессивными средами / И.Г.Овчинников, В.В.Петров // Деформирование материалов и элементов конструкций в агрессивных средах. Саратов: Сарат. политехн. ин-т., 1983. С. 3-11.
- Овчинников, И.Г. Анализ экспериментальных данных по влиянию водорода при нормальных температурах на механические свойства металлов и сплавов к построению модели взаимодействия конструктивных элементов с водородом. Ч. 1. Проблема взаимодействия водорода на металлы и пути её решения. Закономерности проникания водорода в конструктивные элементы / И.Г.Овчинников, А.Б.Рассада. — Саратов: Сарат. политехн. ин-т., 1989. — 28 с.
- Овчинников, И.Г. Модель взаимодействия нагруженных элементов конструкций с водородосодержащей средой и её приложения / И.Г.Овчинников, А.Б.Рассада. // Прикладные проблемы прочности и устойчивости деформируемых систем в агрессивных средах. – Саратов: Сарат. политехн. ин-т., 1989. С. 12-16.
- 4. Ильюшин, А.А. Пластичность. Ч. 1. Упругопластические деформации / А.А.Ильюшин. М. Л.: ОГИЗ, 1948. 376 с.
- 5. Кириллова, Л.А. Напряжённо-деформированное состояние гибкой круглой пластины в водородосодержащей среде с учётом наведённой неоднородности. Дисс. к.т.н. Саратов, 1990. 163 с.
- 6. Кириллова, Л.А. О деформировании гибкой круглой пластины из материала, чувствительного к водородному воздействию / Л.А.Кириллова, И.Г.Овчинников // Сарат. политехн. ин-т. Саратов, 1989. 15 с. Деп. В ВИНИТИ 07.02.90, №698-В90.
- Матченко, Н.М. Определяющие отношения изотропных разносопротивляющихся сред. Ч. 1. Квазилинейные соотношения / Н.М.Матченко, Л.А.Толоконников, А.А.Трещёв // Изв. РАН. МТТ. – 1995. – №1. – С. 73 – 78.
- 8. Корнеев, А.В. Учет влияния водородосодержащей среды на напряженно-деформированное состояние материалов на основе титановых сплавов / А.В.Корнеев, А.А.Трещев // Известия высших учебных заведений. Сер.: Строительство, 2009. №3-4. С. 23-29.
- 9. Новожилов, В.В. Теория тонких оболочек / В.В.Новожилов. Л.: Судпромгиз, 1962. 332 с.
- 10. Тимошенко, С.П. Пластинки и оболочки / С.П.Тимошенко, С.Войновский-Кригер. М.: Наука, 1966. 636 с.
- 11. Трещёв, А.А. Изотропные пластины и оболочки, выполненные из материалов, чувствительных к виду напряжённого состояния: монография / А.А.Трещёв. М.; Тула: РААСН; ТулГУ, 2013. 249 с.
- Трещёв, А.А. Теория деформирования и прочности материалов с изначальной или наведённой чувствительностью к виду напряжённого состояния. Определяющие соотношения: монография / А.А.Трещёв. — М.; Тула: РААСН; ТулГУ, 2016. — 328 с.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗНАШИВАНИЯ ОТ НАГРУЗКИ THE ASSESSMENT OF THE EFFECT OF FILM-FORMING LUBRICANTS ON THE DEPENDENCE OF WEAR INTENSITY ON

LOAD

Кулешова Е.М.¹, Поляков С.А.^{1,2}, Куксенова Л.И.² Kuleshova E.M., Polyakov S.A., Kuksenova L.I

¹ Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, kuleshova.em@mail.ru ² Россия, Институт машиноведения им. А.А.Благонравова РАН, serpol50z@rambler.ru

Введение. Существует огромное число факторов, влияющих на процессы трения и износа, к сожалению, традиционные методы определения интенсивности изнашивания носят чисто эмпирический характер, и не учитывают многие из них [1].

Основной вид зависимости интенсивности изнашивания от нагрузки имеет, как правило, степенную форму [2], а ее наиболее простой вариант имеет вид:

$$J = \kappa P^m$$

где J — интенсивность изнашивания; κ — размерный коэффициент, характеризующий механические и геометрические свойства изнашиваемой детали, например, $\kappa = A_{_{HOM}} / 2\pi r HBn$, пронормированный на длину пути трения, где A — площадь контакта, r — средний радиус закругления шероховатости, HB — твердость, n — характеристика пластичности, P — отношение нормальной нагрузки к номинальной площади контакта (среднее номинальное давление), m - показатель степени, учитываемый в случае нелинейности зависимости интенсивности изнашивания от нагрузки. В тех случаях, когда реализуется данная закономерность, влияние смазочного материала проявляется слабо, как правило, через значение показателей n и m.

Общая форма зависимости интенсивности изнашивания от ряда эксплуатационных факторов имеет более сложный вид, включающий скоростные, температурные, физико-химические и другие факторы. Для оценки ресурса используются, как правило, значения интенсивности изнашивания, полученные экспериментально, а в расчетах деталей используются экспериментально обоснованные максимально допустимые нагрузки.

В работе [3] предлагается определение интенсивности изнашивания по формуле (1). Влияние таких параметров, как вязкость масла, микрогеометрические свойства рабочих поверхностей и другие параметры, в определенной степени учтены коэффициентами *К*_и и *m*

$$J = K_u \left[\frac{P}{HB_2} \right]^m, \tag{1}$$

где *P* — контактное давление (по Герцу); *HB*₂ — твердость по Бринеллю материала зубчатого венца червячного колеса; *K*_# и *m* — коэффициент интенсивности изнашивания и, соответственно, показатель степени в зависимости (1) — экспериментально устанавливаемые коэффициенты. Однако подобное положение сохраняется только до того момента, пока толщина пленки смазочного материала остается в пределах граничной или смешанной смазки. Положение меняется в двух случаях: когда образуется гидродинамическая пленка или, когда на поверхности трения формируется пленка из продуктов смазочного материала, достигающая величины не менее долей микрона, что характерно для наномодифицированных или коллоидных смазочных материалов [1]. Тогда зависимость *J* от давления представляет собой параболу со смещенным относительно начала координат минимумом, причем величина смещения по оси давления (*P*) указывает на область давления *P*₀, в окрестностях которого пленкообразование проходит критическое значение давления, выше которого по мере роста давления процесс пленкообразования оказывается все более затрудненным. Предложенная зависимость имеет вид

$$J = k(P - P_0)^m$$
(2)

где величина *P*₀ имеет смысл критического давления пленкообразования, а увеличение значения этой величины расширяет зону изнашивания с высокой износостойкостью. Следует подчеркнуть, что интерпретация величины *P*₀ может быть предложена на основе представления о «втором минимуме» коэффициента трения, данном в работе [1]. Имеется в виду, что «первый минимум» образуется на зависимости коэффициента трения от нагрузки для смазываемого сопряжения в области критического значения параметра Зоммерфельда — при переходе от гидродинамического типа смазки к смешанному типу. При дальнейшем увеличении нагрузки на контакт, в случае, если смазочный материал является пленкообразующим, вновь образующаяся из хемосорбирующихся активных составляющих смазочного материала пленка ведет себя аналогично вязкой гидродинамической смазке, но с большей вязкостью. В результате минимума» для интенсивности изнашивания в случае с наномодифицированными смазочными материалами следует за закономерностью для коэффициента трения.

Целью данной работы является получение зависимости интенсивности изнашивания от нагрузки при использовании пленкообразующей добавки к смазочному материалу на основе результатов триботехнических испытаний, а также определение степени влияния на интенсивность изнашивания таких факторов, как величина нагрузки и состав смазочного материала.

Результаты испытаний. Были проведены сравнительные испытания стальных и бронзовых образцов при использовании индустриального масла И-20 А и того же масла с добавкой «Стрибойл» на машине трения возвратно-поступательного движения МТ-8 по методике ГОСТ 23.224-86. Испытывались три пары трения.

На рис. 1. показана зависимость общей интенсивности изнашивания по массе от нагрузки для первой пары трения на маслах без добавки и с добавкой «Стрибойл».



Рис. 1. Зависимость общей интенсивности изнашивания от нагрузки для первой пары трения по массе на масле без добавки (а) и с добавкой «Стрибойл» (б).

Можно увидеть, что при использовании индустриального масла И-20 А без добавки интенсивность изнашивания увеличивается по мере увеличения нагрузки, а с использованием того же масла с добавкой «Стрибойл» общая интенсивность изнашивания уменьшается по мере увеличения нагрузки. Что подтверждает правильность предложенной модели (2) и свидетельствует об образовании пленки на поверхности трения. Активационный характер процессов формирования антифрикционных механизмов, состоящих, в первую очередь, в пленкообразовании отмечался сравнительно давно. Рассмотрим аппарат планирования и регрессионного анализа экспериментов на примере обработки данных по влиянию таких факторов как величина нагрузки и состав смазочного материала на интенсивность изнашивания [4].

При небольшом числе факторов *k* = 2...3 вполне возможно проводить анализ экспериментов с помощью полиномиального регрессионного уравнения типа

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i \neq j}^k b_{ij} X_i X_j + \dots,$$
(3)

где 灾 — параметр оптимизации, *b*_i — коэффициенты регрессии, *X*_i — действующие факторы.

В случае двухфакторного эксперимента это уравнение может быть преобразовано к виду

$$|y| = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2$$

Одним из основных факторов, влияющих на интенсивность изнашивания, является величина нагрузки. При этом, как было показано в наших экспериментах, на вид данной зависимости оказывает существенное влияние качество смазочного материала.

Для оценки влияния указанных факторов и математического описания процесса изнашивания использована модель первого порядка вида

$$\mathcal{F} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 \tag{4}$$

где *J*— интенсивность изнашивания, *X*₁— значение величины нагрузки, *X*₂— наличие пленкообразующей добавки в смазочном материале.

Для оценки адекватности модели и определения весомости коэффициентов регрессии составляется план эксперимента. Для простых моделей типа (4) допустимо использовать полный факторный эксперимент. План такого эксперимента показан в таблице 1. Кроме того, в таблице показаны результаты экспериментов по определению зависимости интенсивности изнашивания от нагрузки с повторностью 3. Варьирование факторов производилось следующим образом: там, где в таблице против знака X_1 стоит (+) значение изменения интенсивности изнашивания в диапазону нагрузок (5 – 8,3 МПа), а знаку (–) соответствовало значение изменения интенсивности изнашивания в диапазоне (1,6 – 5 МПа), а в отношении знака X_2 , указывающего на наличие пленкообразующей добавки в смазочном материале, наличие отмечалось знаком (+), а отсутствие — знаком (–). Величина изменения интенсивности изнашивания была пронормирована таким образом, что значение 5*10⁻¹⁰ соответствует единице.

Таблица 1. План полного факторного эксперимента

№ эксп.	X 0	X 1	X_2	$X_1 X_2$	$\overline{J_u}$	Ъ	Ŀ	J_3
1	+	_	-	+	0,7	0,49	0,85	0,77
2	+	-	+	-	-0,002	-0,0005	-0,02	0,015
3	+	+	-	-	0,87	0,67	1	0,93
4	+	+	+	+	0,036	0,13	-0,02	0,0004

Среднее значение параметра оптимизации по параллельным опытам определялось по формуле

$$\overline{J_u} = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r J_{ui}$$

Основой регрессионного анализа является определение коэффициентов регрессии и оценка их статистической значимости. Для вычисления их значений используются формулы

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N \overline{J_u} \ast X_i$$
 ,

где *X_j* определяет знак среднего значения параметра оптимизации, соответствующего строчке плана по таблице 1. Например

$$b_2 = \frac{1}{4} (-0, 7 - 0, 002 - 0, 87 + 0, 036) = -0, 4$$

$$b_1 = \frac{1}{4} (-0, 7 + 0, 002 + 0, 87 + 0, 036) = 0, 05$$

Полученные значения коэффициентов указывают на то, что увеличение нагрузки ведет к росту интенсивности изнашивания, а улучшение качества смазочного материала — к снижению, и этот фактор многократно весомее фактора нагрузки, определяемого контактным давлением.

После расчета всех коэффициентов уравнение (4) имеет вид

$$\mathcal{F} = 0,4+0,05X_1-0,4X_2-0,03X_1X_2$$

это показывает, что фактор нагрузки может иметь весомость в сочетании с эффективностью действия смазочного материала.

После исключения статистически незначимых коэффициентов *b*₁ и *b*₃ уравнение регрессии принимает вид

$$H = 0, 4 - 0, 4X_2$$

В соответствии с методикой, изложенной в [4] было определено, что уравнение можно считать адекватным в рамках заданных условий эксперимента при удалении статистически незначимых коэффициентов *b*₁ и *b*₃.

Выводы. Полученные результаты показали, что при использовании пленкообразующих добавок, традиционные методы определения интенсивности изнашивания не позволяют получить результат, который согласуется с эмпирическим, т.к. во всех стандартных зависимостях интенсивность изнашивания растет пропорционально увеличению нагрузки, а при введении пленкообразующих добавок она начинает снижаться до определенного предела. Как показал регрессионный анализ зависимости интенсивности изнашивания от нагрузки и от вида смазочного материала, наличие пленкообразующей добавки оказалось гораздо более существенным фактором, влияющим на интенсивность изнашивания, чем величина нагрузки. Таким образом, использование пленкообразующих добавок позволяет существенно расширить ресурсные возможности ряда тяжелонагруженных сопряжений скольжения.

- 1. Поляков С.А. Самоорганизация при трении и эффект безызносности. М.: РГАУ-МСХА, 2009. 108 с.
- 2. Детали машин. Под ред. О.А. Ряховского М. Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. 520с.
- 3. Андриенко Л.А. Вязников В.А. Ресурс работы червячной передачи по критерию изнашивания // Известия вузов. Машиностроение. 2011.№4, с. 3–6.
- 4. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. 2 изд. М.: Наука, 1976. 278 с.

ДФТ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭНЕРГИИ ОБРАЗОВАНИЯ, СТРУКТУРНЫХ СВОЙСТВ И РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МАГНИТНЫХ МОМЕНТОВ АТОМОВ ПО ПОДРЕШЕТКАМ SIGMA-ФАЗЫ СИСТЕМЫ FE-V ДЛЯ ОСНОВНОГО СОСТОЯНИЯ

DFT MODELING OF CONCENTRATION DEPENDENCES OF ENERGY FORMATION, STRUCTURAL PROPERTIES AND DISTRIBUTION OF ATOMIC MAGNETIC MOMENTS BY FE-V SYSTEM SIGMA-PHASE LATTICES FOR THE GROUND STATE

Купавцев М.В., Удовский А.Л. Kupavtsev M.V., Udovsky A.L.

Россия, ФГБУН, Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова PAH audovskiy@imet.ac.ru, mkupavtsev@imet.ac.ru

Целью данной работы является исследование области существования с-фазы системы Fe-V. Расчеты проводились с использованием лицензионного пакета квантово-механических расчетов WIEN2k. Авторами был разработан и применен оригинальный алгоритм определения минимальных значений полной энергии в зависимости от двух независимых структурных переменных [1,2,3]. Ранее были рассчитаны [2,3,4] оптимизированные значения параметров кристаллической решетки, энергии образования сплавов стехиометрических составов для системы Fe-V, парциальные магнитные моменты атомов Fe (m_B/atom) в сплаве Fe-40%V-с фазы, находящихся на различных подрешетках, в зависимости от объема ячейки со структурой с-фазы. Однако существенным недостатком ранее проведенных расчетов являлись различные значения начальных условий расчетов (Rm-радиусов "cores", Kmax- число присоединенных плоских волн) и отсутствие учета релаксации решетки, размерный фактор атомов компонентов составлял примерно 5% (15%) в линейном (объемах атомов) размере соответственно. В настоящей работе проведено моделирование концентрационных зависимостей энергии образования (рис 1), и отбора структурных свойств для стабильных конфигураций. Были также рассчитаны распределения магнитных моментов атомов Fe (по подрешеткам с-фазы) для стехиометрических составов соединений системы Fe-V в зависимости от объема



Рис. 1. График зависимости энергии смешения *σ* – фазы от состава XV относительно *σ* - фаз чистых компонентов системы Fe - V для основного состояния (Ry/ceII).

для основного состояния при одинаковых начальных условиях моделирования для составов (30, 40 и 60 % V) и учета релаксации решетки (как и в [5] для σ - фазы чистых компонентов) для σ-фазы сплавов в стабильных конфигурациях. В частности на рис 2 и 3 представлены результаты для стехиометрического состава Fe²₁₂V⁴₁₅Fe⁸₁₄Fe⁸₁₂V⁸₁₄.



Рис. 2. Парциальные магнитные моменты атомов Fe (m_B/atom) в сплаве Fe-40%V-Sigma в конфигурации Fe²₁₂V⁴₁₅Fe⁸₁₄Fe⁸₁₂V⁶₁₄ (BE), находящиеся на различных подрешетках, в зависимости от объема ячейки при a=const.



Рис. 3. Парциальные магнитные моменты атомов Fe (m_B/atom) в сплаве Fe-40%V-Sigma в конфигурации Fe212V415Fe814Fe812V814 (BE), находящиеся на различных подрешетках в зависимости от объема ячейки при c=const.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530.

- Udovsky A.. The methodology of application of ab-initio approach and physico-empirical models for calculations of structural, physical and thermodynamic properties of sigma - and Laves-phase in Fe- (Cr, V, Mo, W) systems. HTMC XVI – 16th UIPAC High Temperature Material Chemistry Conference (HTMC XVI) July 2-6, 2018, Ekaterinburg, Russia, Book of Abstracts, p.46
- 2. Купавцев М.В., Удовский А.Л. Квантово-механические расчеты концентрационной зависимости полной энергии sigma-фазы системы Fe-V для основного состояния. VIII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 19-22 ноября 2019, ИМЕТ РАН, Москва
- Удовский А.Л., Купавцев М.В. Квантово-механические расчеты полной энергии и объемных зависимостей распределений магнитных моментов атомов по подрешеткам sigma-фазы Fe0,6V0,4 для основного состояния. Девятая Международная научная конференция "ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА" Сборник научных трудов, г.Тверь, 20 – 24 мая 2019 г.
- 4. Kupavtsev M. V. and Udovsky A. L.. Quantum-mechanical calculations of the concentration dependence of the total energy of sigma-phase of the Fe-V system for the ground state. DFMN 2019 Journal of Physics: Conference Series, 1431 (2020) 012056 doi:10.1088/1742-6596/1431/1/012056
- Sluiter M.H.F. Ab-initio lattice stabilities of some elemental complex structures. CALPHAD 30 (2006) 357– 366.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ДЕФЕКТОВ НА УСТАЛОСТНУЮ ПРОЧНОСТЬ СТАЛЕЙ С TRIP/TWIP ЭФФЕКТОМ INFLUENCE OF SURFACE DEFECTS ON THE FATIGUE STRENGTH OF STEELS WITH TRIP / TWIP EFFECT

Ларионов М.Д., Просвирнин Д.В., Колмаков А.Г. Larionov M.D., Prosvirnin D.V., Kolmakov A.G. *Россия, ИМЕТ РАН, mlarionov@imet.ac.ru*

Стали с метастабильной структурой, такие как TRIP и TWIP стали, имеют преимущества перед другими конструкционными сплавами, поскольку обладают прекрасным сочетанием высокого предела прочности к пластичности (рис.1). TRIP (transformation induced plasticity/пластичность наведённая фазовым превращением) сталь отличается тем, что в процессе деформации из метастабильного аустенита образуется мартенсит деформации. TWIP (twinning induced plasticity/ пластичность, наведённая двойникованием) сталь характеризуется образованием двойников в аустените, во время деформации.



Рис. 1 Диапазоны пределов прочности и относительного удлинения для различных сплавов [1].

Ключом к пониманию причины возникновения этих эффектов - является энергия дефекта упаковки (SFE): если SFE < 20 мДж м⁻², то в процессе деформации доминирующим эффектом является образованием мартенсита деформации, в свою очередь в диапазоне SFE от 20 до 50 мДж м⁻², преимущественно доминирует процесс образования двойников. При SFE 50 > мДж м⁻², происходит скольжение дислокаций и следовательно механические свойства материала будут снижаться [2]. SFE зависит в большей степени от химического состава сплава.

Вследствие сложности технологического процесса получения таких сплавов, а также сложной системы легирования остро стоит вопрос о фазовом составе, структуре и, следовательно, свойствах, на поверхности и в объеме изделий. В силу большой степени деформации во время прокатки (порядка 80%) фазовый состав на поверхности отличается от состава внутри, зачастую мартенсит деформации имеет большую концентрацию на поверхности металла. Самым распространенным местом зарождения усталостной трещины является поверхность металла, так как при нагрузках поверхность испытывает большее напряжение, чем во внутреннем объеме [3]. Мартенсит деформации в матрице аустенита, можно рассматривать, как концентратор напряжений, который приводит к образованию трещин и разрушению изделия. Для улучшения механических характеристик предполагается наносить тонкие слои металлов и сплавов таких как Ni, Cr, Mo, Ta, Co и другие.

Работа была выполняется при поддержке гранта РФФИ 20-08-00556 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Линдеров М. Л. Идентификация механизмов и кинетики релаксации напряжений при деформации модельных ТРИП/ТВИП сталей методом кластерного анализа акустической эмиссии : дис. — Ин-т проблем сверхпластичности металлов РАН, 2017.

- 2. De Cooman B. C., Kwon O., Chin K. G. State-of-the-knowledge on TWIP steel //Materials Science and Technology. 2012. T. 28. № 5. C. 513-527.
- Колмаков А. Г. Анализ связи структурных изменений и механических свойств металлических материалов при модификации поверхности с использованием мультифрактальных представлений : дис. – М. : [Ин-т металлургии и материаловедения им. АА Байкова РАН], 2004.

ПОЛУЧЕНИЕ Г -AL₂O₃ С ПРИМЕНЕНИЕМ МЕТОДА ОБРАТНОГО ГЕТЕРОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ Леонова Ю.О.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук, e-mail: bastka@list.ru

В настоящее время существует множество методов получения ультрадисперсных материалов: газофазный синтез, использование низкотемпературной плазмы, электрический взрыв проводников, катодное распыление, механическое и ультразвуковое диспергирование, синтез частиц в реакциях восстановления как в фазовой, так и в конденсированных фазах, криохимический метод, термическое разложение, электрохимический метод, зольгель метод. [1] Все эти методы так же можно разделить на две большие группы: основанные на диспергировании (измельчении) исходных материалов, так называемый способ «сверху-вниз» и способы, основанные на конденсации из атомарных и молекулярных образований - способ «снизу-вверх». [1] Способы, относящиеся к первой группе, имеют один существенный недостаток: химическая чистота и фазовый состав ультрадисперсного порошка зависит от исходного материала. Способы, использующий химические реакции является более предпочтительным, так как позволяет контролировать форму и размеры частиц, фазовый и примесный составы. [2] Известно, что оксиды, имеющие один и тот же состав и с одну и ту же формой частиц, но полученные разными способами, могут существенно отличаться физическими и физико-химическими свойствами [3].

В данной работе получение наноразмерного порошка оксида алюминия осуществлялось методом обратного гетерофазного осаждения. Навески нитрата алюминия растворяли в дистиллированной воде и кипятили раствор до насыщенного состояния. Полученный раствор распыляли в осадитель. В качестве осадителя взят 10-ти кратный избыток аммиака.

Далее осадок промывали дистиллированной водой и этиловым спиртом, затем отфильтровывали и сушили в течении нескольких часов.

Синтез оксидов производился в печи с нагревателями из карбида кремния в корундовых тиглях в течении 2 часов при различных температурных режимах: 400, 600, 800 °С.

Исследования фазового состава порошков синтезированных в интервале температур от 400 до 800 °С, показали, что с изменением температурного режима синтеза, фазовый состав порошка не изменяется. Порошок, синтезированный при этих температурах представлял собой γ-Al₂O₃ двух модификаций, отличающихся между собой параметрами кубической кристаллической решетки. С изменение температурного режима изменялось только соотношение двух модификаций γ-Al₂O₃.

При 400 ^оС количество модификации γ-Al₂O₃. с параметром кубической кристаллической решетки а=8,04625 составило около 55,3% от общего объема образца, а количество модификации γ-Al₂O₃ с параметром кубической кристаллической решетки а=3,94298 - 44,7% от объема образца.

После термической обработки при 600 °C происходит увеличение объемной доли фазы γ-Al₂O₃ с кубической кристаллической решеткой с параметрами а=8,00763 и составляет 64,9%, а при 800 °C объемная доля той же разновидности γ-Al₂O₃ возрастает до 66%.

Элементный анализ показал, что, после синтеза порошка при 400 °С, в составе порошка присутствуют примеси, но их суммарное содержание не превышает 0,4% от массы, когда количество AI₂O₃ составило 99,64 % от массы образца.

После синтеза Al₂O₃ при температуре 600 ^оС так же присутствуют примеси, но количество Al₂O₃ составило 99,87 % от массы образца.

Анализ порошка, синтезированного при 800 $^{\rm o}$ С, показал, что количество Al_2O_3 составило 99,88 % от массы образца.

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что выбор температурного режима синтеза порошка AI₂O₃ в диапазоне от 400 до 800 ^оС позволяет получать порошок γ-AI₂O₃ достаточно высокой чистоты.

СПИСОК ИСТОЧИКОВ:

- 1. Ультрадисперсные наноразмерные порошки: создание, строение, производство и применение / под ред. акад. В.М. Бузника. Томск: Изд-во НТЈ1,2009. 192 с.
- 2. Панасюк Г. П. и др. Новый метод получения наноразмерного порошка γ-AI2O3 //Журнал неорганической химии. 2018. Т. 63. №. 10. С. 1286-1291.
- 3. Петрова Е. В., Дресвянников А. Ф., Цыганова М. А., Губайдуллина А. М., Власов В. В., Исламова Г. Г. Наноразмерные частицы гидроксидов и оксидов алюминия, полученные электрохимическим и химическим способами // Вестник Казанского технологического университета. 2008. №6.

СВОЙСТВА ПРОКАТАННЫХ МИКРОСЛОЙНЫХ МАТЕРИАЛОВ TI-AL ПРИ ЦИКЛИЧЕСКОМ НАГРУЖЕНИИ PROPERTIES OF ROLLED MICROLAYERS MATERIALS TI-AL ${f AT}$ CYCLICALLY LOADING

Луговской Ю.Ф., Назаренко В.А., Минаков Н.В., Спиридонов С.А., Нищенец В.Н. Lugovskoi Y.F., Nazarenko V.A., Minakov N.V., Spiridonov S.A., Nischenets V.N. *Украина, Институт проблем материаловедения НАНУ, Iugovskoi_u@ukr.net*

Известно [1,2], что слоистые металлические композиционные системы металл-интерметаллид и металлкерамика относятся к важным направлениям создания материалов. В них описаны различные технологии получения слоистых материалов системы Ti–TiAl₃ с помощью теплового взрыва, реакционного спекания, реакционного прессования, сваркой взрывом и спеканием. Однако в них не представлена технология горячей прокатки таких материалов. Известные перспективные жаропрочные материалы на основе интерметаллидных соединений Ti c Al [3-5] весьма хрупки и поэтому имеют недостаточно высокие механические свойства особенно при комнатной температуре. Слоистая же структура материала на основе тугоплавкой составляющей и несущего нагрузку более пластичного компонента, может помочь в решении этой проблемы. Кроме того, наличие жаропрочной фазы повышает рабочую температуру композиционного материала. Механические свойства микрослойного материала Ti с 7,5%. вес. Al, полученного электронно-лучевой конденсаций в вакууме, исследовали в [6] и установили, что предел выносливости при изгибе и при температурах 20, 600 и 700 °C составляет 310, 160 и 142 МПа на базе 10⁷ циклов, а модули Юнга 132, 98 и 80 ГПа, соответственно. Пределы прочности этих материалов после прокатки на 40% при 700 °C и отжига 1000 °C, 2ч достигали 750 МПа при 20 ^оС, 200 МПа при 700 ^оС и 90 МПа при 800 ^оС. Структура материала при этом состояла из колоний параллельных пластин Ti₃AI в зерне со средним диаметром 1 мм. Интерес именно к такому подходу при создании новых слоистых материалов обусловлен тем, что она приводит к образованию при этом микрослоистой структуры и существенному возрастанию прочностных свойств с ростом степени прокатки [7-10]. Это происходит за счет уменьшения толщин слоев и зерен и, соответственно, уменьшения длины скоплений дислокаций и далее микротрещин в них, торможения трещин на границах слоев, образования текстуры деформированных материалов.

Целью работы было создание методами прокатки микрослойного материала на основе титана содержащего жаропрочную фазу в виде слоев и исследование его структуры и свойств при циклическом нагружении и комнатной температуре.

Материалы и методы исследования

Образцы материала для исследования получали прокаткой пакета состоящего из чередующихся слоев титановой и алюминиевой фольги по технологии [11]. Материал А состоял из 50 слоев титановой ленты толщиной 0,1 мм и алюминиевой фольги толщиной 0,05 мм. Толщина пакета после прокатки при 460 °C со степенью деформации 30%, а затем прокатки при 20 °C составила H=0,21 мм. Суммарная степень деформации при комнатной температуре составила *e*=In1,8/0,21=2,15.

Материал Б получали по той же технологии из чередующихся слоев порошковой титановой ленты толщиной 0,22 мм (свойства которой описаны в [10]) и слоев алюминиевой фольги толщиной 0,05 мм. Температура прокатки слоистой заготовки со степенью деформации 30% составляла 770 °C. При этом изменялся химический (фазовый) состав сплава, так как в соответствии с диаграммой состояния системы Ti-AI [12] должны были образоваться новые жаропрочные фазы. Начальная толщина пакета составляла 2,6 мм, а конечная — после горячей прокатки - 1,8 мм. Далее заготовку прокатывали при комнатной температуре до толщины 0,5 мм. Суммарная степень деформации при 20 °C составила е=In1,8/0,5=1,3. Размеры образцов для исследования вдоль и поперек прокатки составляли 25 х 4 х 0,25 мм. Причиной испытаний образцов толщиной не 0,5, а 0,25 мм было расслоение по середине толщины при порезке образцов постоянного поперечного сечения в виде прямоугольных пластин размерами 25х4х0,25 мм.

Фазовый состав материала определяли методом рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-3М. Съемки производились в СиКа излучении. При этом образец исходного материала толщиной 0,5 мм разделялся на две части по слабому слою. Толщина каждого образца становилась равной 0,25 мм и оба эти образца подвергались исследованию в направлении поперек прокатки в плоскости расслоения.

Степень пропускания механической энергии через материал определяли по методике описанной в [13] в виде зависимости максимальных напряжений σ_a резонансно колеблющегося образца от относительной мощности W/W_{max} установки возбуждающей колебания в системе установка — образец. Очевидно, что чем больше амплитуда колебаний и, соответственно, максимальные напряжения в образце, тем больше коэффициент пропускания и тем меньше рассеяние энергии в образце при одинаковых уровнях W/W_{max} различных материалов.

Модуль Юнга исследованных материалов определяли по методике [14]. Усталостные свойства материалов вдоль и поперек прокатки проводили по методике [15].

Фото усталостных изломов образцов получали на электронном микроскопе Jeol с приставкой микроанализатора Superprob.

Результаты испытаний и их анализ

Рентгеноструктурный анализ материала Б проводился в плоскости прокатки и расслоения. Анализ рентгенограмм по Ритвелду проводился с помощью ПО Powder cell 2.4. Рентгенограмма исследованного

материала представлена на рис.1. Результаты определения межатомного расстояния и объемного содержания фаз представлены в таблице 1 (материал Б).

фаза	a, Å	c, Å	% , об.
Ті ГПУ	2,955	4,683	35
Al ₃ Ti	3,869	8,528	65

Таблица 1. Межатомные расстояния и объемное содержания фаз в микрослойном сплаве Ti - Ti Al₃

Фаза TiAl₃ (SG 139, Pearson symbol tl8) относится к высокотемпературным фазам. В равновесных условиях область ее существования – 600 – 1350 °C [11]. Значения межатомного расстояния *а* и *с* фаз из табл.1 отличаются примерно в два раза. Образование фазы TiAl₃ обусловлено кинетическими процессами химического взаимодействия титана и алюминия протекающими при нагреве - выдержке при температуре 770 °C и горячей прокатке слоистой заготовки.

Для более точного описания теоретической рентгенограммы фазы ГПУ титан использованы представления Марча — Долассе [16]. Обнаружена преимущественная ориентация фазы Ті ГПУ (002) с коэффициентом 0,62. Это свидетельствует о наличии текстуры в исследованных слоях соответствующих фаз.



Рис.1 Рентгенограмма сплавов Ті -АІ: 🗖 - Ті ГПУ; • - ТіАІ₃ фаза

Свойства при циклическом нагружении

Упругость

Определение модуля Юнга при циклическом нагружении на четырех образцах материала Б вырезанных вдоль показали, что *E*=92 ГПа, а поперек прокатки - *E*=100 ГПа. Различие составляет 9%.

По данным испытаний образца толщиной 0,5 мм и длиной 50 мм вдоль прокатки на 3-х точечный изгиб при статическом нагружении *E*=85,6 ГПа. Это на 6,5% ниже, чем значения *E* полученные при резонансных изгибных колебаниях минимальной амплитуды на частоте 300 Гц [14].

Пропускание энергии колебаний

Материал А исследовали при разрушающих, а материал Б как при неразрушающих, так и разрушающих нагрузках. Способность материала передавать энергию колебаний определяли путем построения зависимости σ_a - *W/Wm*, которые представлены на рис.З*a* (материал Б). Для этого задавались уровнем мощности установки и определяли величину напряжений в образце в диапазоне относительной мощности установки *W/Wm* от 0,1 до 0,5 в течение примерно 1,5 10⁵ циклов на каждое измерение. Максимальная использованная мощность *Wm* = 0,64 квт. При этом образцы не разрушались. Усталостные кривые исследованного материала вдоль и поперек прокатки в виде традиционных зависимостей $\sigma_a - N$, где N – циклическая долговечность в диапазоне 10⁵ ... 10⁷ циклов представлены на рис.З*б*. При этом образцы разрушались за исключением крайних правых точек на каждой из усталостных кривых. По значениям σ_a и N всех экспериментальных точек строили аналитические зависимости и с их помощью вычисляли предел выносливости материала на стандартной базе испытаний 10⁷ циклов.

Секция I: Конструкционные материалы



Рис.3. Зависимости σ_a - W/W_{max} материала Б: 1- вдоль, 2 - поперек прокатки

1 - *σ*_a=у = 888,1х^{1,372}, R² = 0,987. При *W/W*_M=0,5 *σ*_{а вд}=343 МПа

2 - σ_a = y = -807,65x² + 1349,6x - 91,898, R² = 0,9692. При *W/W_м* =0,5 σ_{a пол} =381МПа. Разница между полученными значениями составляет 11%.

Из сравнения кривых 1 и 2 на рис.3 следует, что микрослойный материал Б (Ti - TiAl₃) вдоль прокатки менее совершенен, чем поперек прокатки, так как при одинаковой относительной мощности возбуждения колебаний неразрушающие напряжения в нем на 11%, меньше чем в направлении поперек прокатки из-за более высокого уровня рассеяния энергии в той анизотропной кристаллографической структуре, которая исследована выше. Поскольку и модуль Юнга в направлении вдоль (определенный при очень низких деформациях) на 9% меньше, чем поперек прокатки, то очевидно, что именно анизотропная кристаллографическая структура титана внутри вытянутых зерен прокатанного материала оказывает определяющее значение на исследованные характеристики.

Сопротивление усталости

Кривые усталости исследованных материалов приведены на рис.4. В [9,17] показано, что повышение сопротивления усталости титана обусловлено образованием как слоистой структуры, так и дислокационных структур после холодной прокатки. Так в [17] горячей и холодной прокаткой получены и исследованы при циклическом нагружении слоистые материалы, состоящие из спеченных между собой лент ВТ1-0 толщиной 0,1 мм. При этом установлено, что уменьшение толщины отдельных слоев в слоистых прокатанных материалах приводит к повышению предела выносливости до 400 и 500 МПа для образцов, вырезанных вдоль и поперек прокатки, соответственно.

Секция I: Конструкционные материалы



Рис.4. Зависимости σ_a – N. материалы A, Б: 1 (A), 2 (Б) - вдоль, 3(Б) - поперек прокатки. Крайние правые точки – не разрушенные образцы.

- 1-*о*_а=у = 578,8х^{-0,04}, R² = 0,244. При N=10⁷ ц *о*₋₁ = 303 МПа
- 2 σ_a = y = 1087, x^{-0.08}, R² = 0,788. При *N*=10⁷ $\sigma_{-1 BJ}$ =299 МПа
- 3 *σ*_a = у = 780,9х^{-0,03}, R² = 0,417. (При *№*=10⁷ *σ*_{-1 пол}=481 МПа.

Разница между полученными значениями (1), (2) — вдоль прокатки и (3)- поперек прокатки составляет 61%.

Аналогичный результат представлен в обзоре [18] и результатах исследования слоистых материалов различной природы при статическом и циклическом нагружении [7]. В них установлено, что рост прочностных свойств слоистых материалов в диапазоне толщин слоев от сотен до единиц микрометра обусловлен торможением скоплений дислокаций и микротрещин границами зерен и слоев.

Из представленных результатов и их анализа следует, что рост прочностных свойств исследованных материалов А и Б при циклическом нагружении обусловлен уменьшением толщины слоев и образованием дислокационных структур при прокатке. Поскольку эти механизмы упрочнения характерны для пластичных материалов, в том числе и титана, то очевидно, что именно эти слои исследуемых материалов А и Б несут основную нагрузку в слоистых композициях Ti-AI и Ti - TiAI₃.

Фракторафический анализ

Анализ усталостных изломов образцов материалов Б проводили по фото СЭМ на рис. 5 и 6. (СЭМ – сканирующий электронный микроскоп)





б

Рис. 5. Фото СЭМ усталостного излома образца вырезанного вдоль прокатки

Представлена область зарождения и роста усталостной трещины (УТ) сверху вниз (*a*). В нижней части образца (*b*) — область остановки УТ и статического долома. Показано, что УТ, зародившись от нескольких усталостных трещин на верхней поверхности образца, на максимальной глубине примерно 70 мкм изменила свое направление движения от нормального к продольной оси образца на параллельное ей. Поскольку это требует дополнительных затрат энергии на разрушение материала, УТ росла также в стороны и почти разрушила образец.

Однако он разрушился не от циклической нагрузки. Окончательное разделение образца на части произошло от статического долома (рис.5 *б*). На этих фото видны следы расслоений, а также изогнутые наружные слои титана образовавшиеся при доломе образца изгибом.



а



б

Рис. 6. Фото СЭМ усталостного излома образца вырезанного поперек покатки: а — общий вид образца — область зарождения и роста усталостной трещины (УТ) от верхней поверхности образца - глубина трещин а1 = 22 мкм, а2 = 51 мкм, б - увеличенный фрагмент нижней части образца — область зарождения и роста усталостной трещины. а1 = 25 мкм, а1 = 63 мкм, а3 = 86 мкм.

Как видно из фото на Рис. 6. *а* для образца вырезанного поперек прокатки на участках зарождения усталостных трещин видны полоски — ступеньки, указывающие на частые и более длинные расслоения (чем на

рис.5 *а*) - следы торможения усталостных трещин. Кроме того, при повороте УТ на глубине 22 и 51 мкм наблюдается не резкое расслоение как на фото рис.5 *а* и *б*, а постепенное, в виде волнистых линий — следов микромеханизма роста УТ. На рис.6 *б* показан механизм зарождения и роста УТ от нижней поверхности образца при более высоких уровнях циклической нагрузки, чем на верхней поверхности и, соответственно, при более высоких скоростях роста УТ. При этом УТ проходя глубины а1 и а2 нормально к продольной оси образца на глубине а3 делает поворот вдоль плоскости образца и при этом происходит первое расслоение. Далее происходит второе расслоение, при котором верхняя и нижняя УТ доламывают образец вблизи его середины. На рис.6 поверхность излома в начале роста УТ более шероховатая и волнистая по сравнению с аналогичными поверхностями на рис.5 *а*. Эти отличия могут служить причиной того, что сопротивление усталости в направлении поперек прокатки исследованного материала на 61% выше, чем в направлении вдоль.

Выводы

1. Показана возможность создания при помощи технологии горячей прокатки высокотемпературной фазы TiAI₃ в слоистом материале, состоящем из чередующихся слоев порошковой титановой ленты толщиной 0,21 мм и алюминиевой фольги толщиной 0,05 мм и образования в итоге слоистого материала Ti-TiAI₃.

2.Показано, что рост прочностных свойств слоистого материала состава Ti-Al и Ti-TiAl₃ при циклическом нагружении обусловлен уменьшением, как толщиной слоев, так и образованием дислокационных структур при прокатке. Поскольку эти механизмы упрочнения характерны для пластичных материалов, в том числе и титана, то очевидно, что именно эти слои в исследованных материалах обуславливают его высокое сопротивление усталости при комнатной температуре.

3. На усталостных изломах образцов вырезанных поперек прокатки макрорасслоений меньше, а микрорасслоений больше, чем на изломах образцов вырезанных вдоль прокатки.

- 1. Зелепугин С.А., Шкода О.А., Лепакова О.К., Зелепугин А.С., Касацкий Н.Г., Шавнов А.А., Краснов Е.И. Синтез металло-интерметаллидного композиционного микрослойного материала системы Ti-TiAl3 различными методами // Труды ВИАМ, №11, (47), 2016, С.23-31.
- 2. Краснов Е.И., Штейнберг А.С., Шавнев А.А., Серпова В.М., Жабин А.Н. Исследование слоистого металлического композиционного материала системы Ti-TiAl₃ // Труды ВИАМ, №7, (43), 2016, С.21-30.
- 3. Henaff Gilbert, Gloanec Anne-Lise. Fatigue properties of TiAl alloys // Intermetallics 13, (2005), 543–558.
- Иванов В.И, Ясинский К.К. Эффективность применения жаропрочных сплавов на основе интерметаллидов Ті₃АІ и ТіАІ для работы при температурах 600-800 ^оС в авиакосмической технике // Технология легких сплавов. 1996, З. С. 63–68.
- 5. Edwards T.E.J. Recent progress in the high-cycle fatigue behaviour of γ-TiAl alloys // Materials science and technology, 2018, vol. 34, N.16. p.1919–1939.
- 6. Корж А.В., Луговской Ю.Ф., Вдовиченко А.В. Статические и динамические свойства квазимикрослойных конденсированных материалов Ti/Ti₃AI // Актуальные вопросы материаловедения» Сб.науч.труд. АН Украины ИПМ, 1991, С.75-80.
- 7. Мовчан Б.А., Фирстов С.А., Луговской Ю.Ф. Структура, прочность и сопротивление усталости микрокристаллических и микрослойных материалов // Киев: Наукова думка, 2015, 171 с.
- 8. Фирстов С.А., Луговской Ю.Ф. О влиянии микроструктуры на циклическую долговечность микрослоистых Fe/Cu, Mo/Cu и дисперсно-упрочненных Ni-Cr-AI2 O3 материалов // Доповіді НАНУ, 2008, №10. С.112-117.

- Гогаєв К.А., Воропаев В.С., Подрезов Ю.Н., Луговской Ю.Ф., Назаренко В.А., Коваль А.Ю., Евич Я.И. Механические и усталостные свойства деформированных порошковых титановых полос, полученных асимметричной прокаткой // Порошковая металлургия, 2017, N1/2. С.69-77.
- Луговской Ю.Ф., Подрезов Ю.Н., Назаренко В.А., Вербило Д.Г., Коваль А.Ю. Механические свойства и механизмы разрушения слоистого технически чистого железа, полученного совместной прокаткой лент // Порошковая металлургия. 2017, N5/6. С. 10-19.
- 11. Гогаєв К.А., Назаренко В.А., Луговський Ю.Ф. Спосіб виготовлення заготовок металевих ламінатів // Патент України на корисну модель №107192, зареєстр. 25.05.2016 р., Бюл.№10.
- 12. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Справочник под ред. Лякишева Н.П., М.: Машиностроение, 1996, Т. 1-3.
- 13. Яковчук К.Ю., Микитчик А.В., Рудой Ю.Э., Луговской Ю.Ф. Влияние конденсационных многослойных защитных покрытий на сопротивление усталости образцов из сплава ВТ6 // Современная электрометаллургия, №3, 2019, С.45-53.
- 14. Кузьменко В.А. Звуковые и ультразвуковые колебания при динамических испытаниях материалов/ Киев: Изд-во АН УССР, 1963, 152 с.
- 15. Луговской Ю.Ф. Методика усталостных испытаний композиционных материалов при изгибе полученных электронно-лучевым испарением/ Проблемы специальной электрометаллургии, 1987, №4. С.61-65.
- 16. Dollase W.A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: Application of the March model// J.Appl.Crystallogr, 1986, V.15, p.267-272
- Луговской Ю.Ф., Назаренко В.А., Нищенец В.Н., Спиридонов С.А. Свойства микрослойного прокатанного титана при циклическом нагружении / Ю.Ф.Луговской, // VII Международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 7-10 ноября 2017 г./ Сборник материалов.— М: ИМЕТ РАН, 2017, 951с. (С. 346-347).
- 18. Терентьев В.Ф. Циклическая прочность субмикро- и нанокристаллических металлов и сплавов (обзор) // Нові матеріали і технології у металургії та машинобудуванні, 2010, №1. С.8-24.

ВЛИЯНИЕ SM2O3 НА СВОЙСТВА 21R-СИАЛОНОВОЙ КЕРАМИКИ EFFECT OF SM2O3 ON THE PROPERTIES OF 21R SIALON CERAMICS

Лысенков А.С.¹, Каргин Ю.Ф.¹, Титов Д.Д.¹, Фролова М.Г.¹, Ким К.А.¹, Плохих А.И.², Столбова М.О.², Гридин Д.Д.³, Ивичева С.Н.¹

Lysenkov A.S.¹, Kargin Yu.F.¹, Titov D.D.¹, Frolova M.G.¹, Kim K.A.¹, Plokhikh A.I.², Stolbova M.O.², Gridin D.V.³, Ivicheva S.N.¹

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук, toxa55@bk.ru

² Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

«Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский

университет)»

³ Россия, ООО «ПЛАТИНА»

R-сиалоны мало изучены, но в литературе можно найти упоминания о трех модификациях данного политипа: 15R (Si_{6-x}AI_{4+x}O_xN_{12-x}), 21R (Si_{6-x}AI_{8+x}O_xN_{16-x}) и 27R (Si_{6-x}AI_{10+x}O_xN_{20-x}) [1-4]. В большинстве литературных источниках R-сиалоны упоминаются как побочные продукты при синтезе α- и β-сиалонов [5-7].

В последние два года был опубликован ряд статей индийского ученого Mita Biswas из Центрального научно-исследовательского института стекла и керамики Индии. Mita Biswas активно изучает свойства R-сиалонов и в своих работах заявляет, что данной материал недооценен, так как обладает высокими механическими свойствами, практически идентичным α- и β-сиалонам [8-9].

В качестве исходного материала использовали порошок 21R-сиалона, полученный методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) в ООО «ПЛАТИНА», размеры частиц (0,1-2 мкм) и удельная поверхность порошка (12 м²/г).

Оксид самария (Sm₂O₃) был выбран в качестве спекающей добавки исходя из литературных данных [10]. Предполагается, что данная добавка позволит снизить температуру обжига, а также интенсифицирует процесс уплотнения за счет процесса жидкофазного спекания [8]. В данной работе оксид самария Sm₂O₃ соответствовал ТУ 48-4-189-72 с чистотой 99,9%.

Оксид самария смешивали с порошком 21R-сиалона в количестве 2,5 мас.%, 5% мас.% и 10% мас.% в планетарной мельнице.

Обжиги проводили в печи горячего прессования HP20-3560-20 (Thermal Technology, USA) с изотермической выдержкой 30 минут при максимальной температуре. в среде азота в интервале температур 1600-1750°C с максимальным удельным давлением 30 МПа. Полученные керамические образцы имели форму диска диаметром 25 мм.

Введение 5 мас.% добавки Sm₂O₃ позволяет достичь значения плотности 3,44 г/см³ (рис. 1), что составляет 97 % от относительной плотности при температуре обжига 1750°С. При этом, без использования спекающей добавки была достигнута плотность 2,86 г/см³ (82 % относительная плотность) при температуре обжига 1800°С. Таким образом введение оксида самария до 5 мас.% позволяет получить существенно более плотные керамические образцы и снизить температуру обжига.

Работа проводилась при поддержке гранта РФФИ РФФИ А 20-03-00455.

Секция I: Конструкционные материалы



Рис.1 График зависимости плотности керамических образцов 21R-SiAION с разным содержанием Sm₂O₃ от температуры обжига

- 1. Izhevskiy V. A. et al. Progress in SiAION ceramics //Journal of the European Ceramic Society, 2000, T. 20. № 13. C. 2275-2295.
- 2. Rosenflanz A. Silicon nitride and sialon ceramics //Current Opinion in solid state and materials science, 1999, T. 4. № 5. C. 453-459.
- 3. A S Lysenkov et al. 21R-Sialon ceramics, obtained by hot pressing //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, № 848. 012052
- 4. Li H. X., Sun W. Y., Yan D. S. Mechanical properties of hot-pressed 12H ceramics //Journal of the European Ceramic Society, 1995, T. 15. № 7. C. 697-701.
- 5. Falk L. K. L., Shen Z. J., Ekström T. Microstructural stability of duplex α-β-sialon ceramics //Journal of the European Ceramic Society, 1997, T. 17. № 9. C. 1099-1112.
- 6. Bandyopadhyay S. The in situ formation of sialon composite phases //Journal of the European Ceramic Society, 1997, T. 17. № 7. C. 929-934.
- 7. Calloch P. et al. Synthesis and properties of new β-Sialon/TiN composites via a novel AlxTiy intermediate //Ceramics International, 2016, T. 42. № 2. C. 2330-2338.
- 8. Biswas M., Sarkar S., Bandyopadhyay S. Tribo-mechanical characterization of SPS processed, phase pure 15R-SiAION polytype: Effect of sintering temperature //Ceramics International, 2018, T. 44. № 15. C. 18703-18710.
- 9. Biswas M., Bandyopadhyay S., Bhattacharya D. Synthesis of pure 15R–SiAION polytype phase & its crystal structure under carbothermal-reduction-nitridation //Materials Chemistry and Physics, 2020. C. 122617.
- 10. Wang P. L., Sun W. Y., Yan D. S. Formation and densification of 21R AIN-polytypoid //Journal of the European Ceramic Society, 2000, T. 20. № 1. C. 23-27.

ПРЕДЕЛЬНАЯ НАГРУЗКА ПРИ РАСТЯЖЕНИИ СВАРНЫХ ОБРАЗЦОВ С НАКЛОННЫХ СВАРНЫМ ШВОМ, СОДЕРЖАЩЕМ ТРЕЩИНУ A LIMIT LOAD SOLUTION FOR A SCARF-JOINT SPECIMEN CONTAINING A CRACK IN THE WELD

Лямина Е.А. Lyamina E.A.

Россия, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, Iyamina@inbox.ru

Многие модели механики разрушения, направленные на предсказание распространения трещин в конструкциях, включают предельную нагрузку в качестве одного из основных входных параметров [1 -3]. Во многих случаях, желательно иметь аналитические или полуаналитические решения для предельной нагрузки [4 – 6]. Для получения верхней оценки предельной нагрузки такие решения часто строятся с помощью кинематически возможных полей скоростей, состоящих из жестких блоков [7-9]. В публикуемой работе строится верхнеграничное решение для растягиваемого образца с наклонным сварным швом, содержащим трещину. Предполагается, что предел текучести материала сварного шва превышает предел текучести основного материала. Рассматриваемая конфигурация образца представляет значительный практический интерес. В частности, решение для случая, когда материал сварного шва значительно мягче основного материала, представлено в [10]. В этом решении предполагается, что пластическая деформация локализуется в сварном шве, а основной материал остается жестким.

Конфигурация рассматриваемого образца показана на Рис.1. На этом же рисунке введена декартова система координат (x, y) для упрощения описания краевой задачи. Трещина является сквозной и полностью содержится в сварном шве. Форма трещины достаточно произвольна (ограничения будут сформулированы после получения общего решения). Толщина сварного шва равна 2*H*. Ширина образца равна 2 W_0 , а его толщина - *B*. Области в окрестности приложения внешних сил *F* являются жесткими. Эти области могут перемещаться только вдоль оси *y*. Скорость каждой из этих областей равна *U*. Предел текучести на сдвиг основного материала обозначим k_B , а материала сварного шва - k_W . Предполагается, что $M = k_B/k_W > 1$. Поверхности контакта сварного шва и основного материала параллельны и наклонены к оси *x* под углом β .



Рис. 1 Образец с наклонным сварным швом, содержащим трещину, при растяжении.

В дальнейшем будет видно, что целесообразно сначала построить решение вспомогательной краевой задачи, показанной на Рис.2. На этом же рисунке показана общая структура кинематически возможного поля скорости, состоящего из двух линий разрыва скорости *ОА* (линия L_1) и *ОВ* (линия L_2). Толщина сварного шва равна толщине сварного шва в исходной краевой задаче. Ширина образца во вспомогательной задаче равна W

и эта величина отличается ширины образца в исходной краевой задаче. Толщина образца во вспомогательной задаче равна толщине образца в исходной краевой задаче. Для решения вспомогательной краевой задачи начало декартовой системы координат поместим в точку О, положение которой считается заданным. В частности, известны величины h_1 и h_2 . Очевидно, что эти величины удовлетворяют соотношению $h_1 + h_2 = 2H/\cos\beta$. Угол α_1 отсчитывается от оси х против хода часовой стрелки, а угол α_2 от оси х по ходу часовой стрелки. Эти углы определяют ориентацию линий разрыва скорости и их значения должны быть найдены в ходе решения краевой задачи. Постоянные векторы скорости точек жесткого блока 2. Величина и направление этого вектора также должны быть найдены в ходе решения краевой задачи. Постоянные векторы скорости точек жестких блоков 1 и 3 заданы.



Рис.1 Структура кинематически возможного поля скорости.

Теорема о верхней оценки сформулирована, например, в [11]. Для применения этой теоремы необходимо знать длины линий разрыва скоростей в каждом материале и величины скачков скорости на этих линиях.

Вычислим длины линий разрывов скорости в каждом материале при произвольных значениях углов α_1 и α_2 . При этом будем предполагать, что линия разрыва скорости L_1 не пересекает линию L_4 (нижняя граница поверхности контакта сварного шва и основного материала) в интервале 0 < x < W, а линия разрыва скорости L_2 не пересекает линию L_3 (верхняя граница поверхности контакта сварного материала) в октакта сварного шва и основного материала) в интервале. Из Рис.2 видно, что

$$y = xtg\alpha_1$$
 (1)
на линии L_1 ,
 $y = -xtg\alpha_2$ (2)
на линии L_2 ,
 $y = h_1 + xtg\beta$ (3)
на линии L_3 и

$$y = -h_2 + x \operatorname{tg} \beta \tag{4}$$

на линии L_4 . Координаты точки C_1 , являющейся пересечение линий L_1 и L_3 , определяются из решения системы уравнений, состоящей из (1) и (3). В результате, значения этих координат выражается формулами

$$x_1 = \frac{h_1}{\mathrm{tg}\alpha_1 - \mathrm{tg}\beta}, \quad y_1 = \frac{h_1 \mathrm{tg}\alpha_1}{\mathrm{tg}\alpha_1 - \mathrm{tg}\beta}.$$
(5)

Точка C_1 располагается между точками O и A если $x_1 < W$. Тогда, из (5) получим, что линии L_1 и L_3 пересекаются в интервале 0 < x < W если

$$\alpha_1 > \alpha_{1m} = \operatorname{arctg}\left(\frac{h_1}{W} + \operatorname{tg}\beta\right).$$
(6)

Если $\alpha_1 \leq \alpha_{1m}$, то линия разрыва скорости L_1 проходит только по материалу сварного шва. Ограничение на величину угла α_1 , следующее из условия, что линии L_1 и L_4 не пересекаются в интервале 0 < x < W, определяется из решения системы уравнений, состоящей из (1) и (4), при дополнительном условии x = W. В результате найдем, что

$$\alpha_1 \ge \alpha_{1c} = \operatorname{arctg}\left(\operatorname{tg}\beta - \frac{h_2}{W}\right). \tag{7}$$

Окончательно, длина отрезка ОА выражается как

$$l_{OA} = \begin{cases} l_{1W} + l_{1B} & \Pi P \Psi & \alpha_1 > \alpha_{1m} \\ l_{1W} & \Pi P \Psi & \alpha_{1c} \le \alpha_1 \le \alpha_{1m} \end{cases}$$
(8)

Здесь l_{1W} — длина части отрезка *ОА*, проходящей через материал сварного шва, l_{1B} — длина части отрезка *ОА*, проходящей через основной материал. Из (5) следует, что

$$l_{1W} = \sqrt{x_1^2 + y_1^2} = \frac{h_1}{\cos\alpha_1(\mathrm{tg}\alpha_1 - \mathrm{tg}\beta)}, \quad l_{1B} = \frac{W}{\cos\alpha_1} - l_{1W} = \frac{W}{\cos\alpha_1} - \frac{h_1}{\cos\alpha_1(\mathrm{tg}\alpha_1 - \mathrm{tg}\beta)}$$
(9)

при
$$\alpha_1 > \alpha_{1m}$$
 и
 $l_{1B} = \frac{W}{\cos \alpha_1}$
(10)

при $\alpha_{lc} \leq \alpha_{l} \leq \alpha_{lm}$.

Аналогичным образом можно рассмотреть отрезок ОВ. В частности,

$$l_{OB} = \begin{cases} l_{2W} + l_{2B} & \text{при} \quad \alpha_2 > \alpha_{2m} \\ l_{2W} & \text{при} \quad \alpha_{2c} \le \alpha_2 \le \alpha_{2m} \end{cases}$$
(11)

Здесь

$$\alpha_{2m} = \operatorname{arctg}\left(\frac{h_2}{W} - \operatorname{tg}\beta\right), \quad \alpha_{2c} = -\operatorname{arctg}\left(\frac{h_1}{W} + \operatorname{tg}\beta\right).$$
 (12)

Кроме того,

Секция I: Конструкционные материалы

$$l_{2W} = \frac{h_2}{\cos\alpha_2 \left(tg\alpha_2 + tg\beta \right)}, \quad l_{1B} = \frac{W}{\cos\alpha_2} - \frac{h_2}{\cos\alpha_2 \left(tg\alpha_2 + tg\beta \right)}$$
(13)

при $\alpha_2 > \alpha_{2m}$ и

$$l_{2B} = \frac{W}{\cos \alpha_2} \tag{14}$$

при $\alpha_{2c} \leq \alpha_2 \leq \alpha_{2m}$.

Для вычисления величины скачка скорости на линии L_1 введем единичный вектор нормали **n** и единичный вектор касательной τ к этой линии (Рис. 2). Из этого рисунка видно, что

$$\mathbf{n} = -\mathbf{i}\sin\alpha_1 + \mathbf{j}\cos\alpha_1, \quad \mathbf{\tau} = \mathbf{i}\cos\alpha_1 + \mathbf{j}\sin\alpha_1. \tag{15}$$

Здесь і и **ј** – орты декартовой системы координат. Векторы скорости жестких блоков 1 и 2 могут быть представлены как

$$\mathbf{U} = \mathbf{j}U, \quad \mathbf{V} = -V\left(\mathbf{i}\cos\alpha + \mathbf{j}\sin\alpha\right),\tag{16}$$

соответственно. Проекция вектора скорости на нормаль к линии разрыва должна быть непрерывна, $\mathbf{U} \cdot \mathbf{n} = \mathbf{V} \cdot \mathbf{n}$. Подставляя (15) и (16) в это уравнение, получим

$$U\cos\alpha_1 = V\sin(\alpha_1 - \alpha). \tag{17}$$

Аналогичным образом может быть рассмотрена линия разрыва скорости L_2 . В результате получим

$$U\cos\alpha_2 = V\sin(\alpha_2 + \alpha). \tag{18}$$

Решая уравнения (17) и (18) относительно *V* и α , найдем

$$V = U \frac{\cos \alpha_2}{\sin(\alpha_2 + \alpha)}, \quad tg\alpha = \frac{\sin(\alpha_1 - \alpha_2)}{2\cos \alpha_1 \cos \alpha_2}.$$
(19)

Величина скачка скорости на линии L_1 определяется как

$$\begin{bmatrix} u_{\tau} \end{bmatrix}_{l} = (\mathbf{U} - \mathbf{V}) \cdot \boldsymbol{\tau}.$$
(20)

Подставляя (15) и (16) в (20), с использованием (19) получим

$$\left[u_{\tau}\right]_{I} = U \frac{\cos\alpha}{\sin\left(\alpha_{I} - \alpha\right)}.$$
(21)

Аналогичным образом величина скачка скорости на линии L_2 определяется как

$$\left[u_{\tau}\right]_{2} = U \frac{\cos\alpha}{\sin\left(\alpha_{2} + \alpha\right)}.$$
(22)

Из (21) и (22) видно, что скачки скорости постоянны вдоль каждой линии разрыва скорости. Поэтому, общее выражение для пластической мощности на любой линии имеет вид

$$E = \left(k_W l_W + k_B l_B\right) \left[u_\tau\right] B \tag{23}$$

если линия проходит через оба материала (основной материал и сварной шов) и

$$E = k_W l_W \left[u_\tau \right] B \tag{24}$$

если линия проходит только через материал сварного шва. Полученные ранее соотношения позволяют вычислить правые части уравнений (23) и (24) при любых значениях геометрических параметров. Очевидно, что правые части этих уравнений зависят от α_1 и α_2 . Из теоремы о верхней оценки следует [11]

$$2TU \le E_1 + E_2. \tag{25}$$

Здесь E_1 - пластическая мощность на линии L_1 и E_2 - пластическая мощность на линии L_2 . Используя (8), (11), (21), (22), уравнение (25) преобразуется к виду

$$2TU \leq BU\left(k_{W}l_{W} + m_{1}k_{B}l_{B}\right)\frac{\cos\alpha}{\sin\left(\alpha_{1} - \alpha\right)} + BU\left(k_{W}l_{2W} + m_{2}k_{B}l_{2B}\right)\frac{\cos\alpha}{\sin\left(\alpha_{2} + \alpha\right)}.$$
(26)

Здесь $m_1 = 1$ _{если} $\alpha_1 > \alpha_{1m}$, $m_1 = 0$ _{если} $\alpha_1 \le \alpha_{1m}$, $m_2 = 1$ _{если} $\alpha_2 > \alpha_{2m}$ _и $m_2 = 0$ _{если} $\alpha_2 \le \alpha_{2m}$. Неравенство (26) можно представить в форме

$$\frac{2T_u}{BWk_w} = t_u = \left(\frac{l_{1W}}{W} + m_1 M \frac{l_{1B}}{W}\right) \frac{\cos\alpha}{\sin(\alpha_1 - \alpha)} + \left(\frac{l_{2W}}{W} + m_2 M \frac{l_{2B}}{W}\right) \frac{\cos\alpha}{\sin(\alpha_2 + \alpha)}.$$
(27)

Здесь T_u — верхняя оценка величины T_i t_u — верхняя оценка величины T в безразмерном виде. С помощью (19) правая сторона (27) может быть представлена как функция α_1 и α_2 . Из (26) следует, что необходимо минимизировать эту функцию, чтобы получить лучшую оценку величины T при выбранном кинематически возможном поле скорости. Эта минимизация должна быть выполнена численно. Решение зависит от четырех безразмерных параметров: M_i H/W_i , h_1/W_i и β . Для конкретного набора этих параметров определение оптимальных значений углов α_1 и α_2 не представляет никаких трудностей. Однако, выполнить полный параметрический анализ решения не представляется возможным из-за большого числа независимых параметров.

Рассмотрим исходный образец с трещиной. Кинематически возможное поле скорости схематически иллюстрируется на Рис. 3. Покажем, что справа от правой пунктирной линии (зона 1) и слева от левой пунктирной линии (зона 2) имеет силу решение (27) при подходящем выборе параметров. Положение точки O (Рис. 2) совпадает с кончиком трещины в каждой зоне. Таким образом, величины h_1 и h_2 известны как в зоне 1, так и в зоне 2. Величина W в (27) должна быть заменена на W_p для решения в зоне 1 и на W_l для решения в зоне 2. Отметим, что оптимальные значения углов α_1 и α_2 разные в этих двух зонах. Однако, значения этих углов в зонах 1 и 2 независимы друг от друга. В связи с этим, решение (27) может независимо использоваться в зонах 1 и 2. Пусть t_{u1} и t_{u2} – значения t_u , определенные из (27) для зон 1 и 2, соответственно, при оптимальных значениях углов α_1 и α_2 . Материал между пунктирными линиями на Рис. 3 является жестким. Поэтому, пластическая мощность с этой области равна нулю. Тогда, пластическая мощность внутренних сил во всем образце равна

$$E = U\left(t_{u1}W_p + t_{u2}W_l\right)Bk_W.$$
(28)

Пластическая мощность внешних сил равна 2 ТИ. Из этого уравнения и (28) следует, что

$$\frac{T_u}{Bk_w W_0} = t_u = \frac{1}{2} \left(t_{u1} \frac{W_p}{W_0} + t_{u2} \frac{W_l}{W_0} \right).$$
(29)

Это уравнение дает верхнюю оценку предельной нагрузки для образца, показанного на Рис. 1.

Решение (29) не зависит от формы трещины. Однако, на эту форму налагается ограничение, состоящее в том, что форма трещины не должна препятствовать движению жестких областей материала над и под трещиной вдоль оси у в противоположных направлениях.



Рис.3 Деление образца на зоны для построения решения с использованием (29).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ-20-51-54005.

- 1. Schwalbe K.-H., Cornec A. The engineering treatment model (ETM) and its practical application // Fatigue Fract. Engng Mater. Struct. -1991. Vol.14, P.405-412.
- 2. Zerbst U, Ainsworth RA, Schwalbe K-H Basic principles of analytical flaw assessment methods // Int. J. Press. Vessels Piping. 2000. Vol. 77, P. 855-867.
- 3. Seib E., Koçak M. and Assler H (2004) Fracture assessment of welded aerospace aluminium alloy using SINTAP route // Welding in the World. 2004. Vol. 48, P. 2-8.
- 4. Schwalbe K.-H. Effect of weld metal matching on toughness requirements: some simple analytical considerations using the Engineering Treatment Model (ETM) // Int. J. Fract. 1991. Vol. 56, P. 257-277.
- 5. Schwalbe K.-H. On the beauty of analytical models for fatigue crack propagation and fracture—A personal historical review // J. ASTM Int. 2010. Vol. 7, P. 1–53.
- 6. Zerbst U., Madia M. Analytical flaw assessment // Eng. Fract. Mech. 2017. Vol. 187, P. 316–367.
- Joch J., Ainsworth R.A., Hyde T.H. Limit load and J-estimates for idealized problems of deeply cracked welded joints in plane-strain bending and tension // Fatigue Fract. Engng Mater. Struct. 1993. - Vol. 16, P. 1061-1079.
- 8. Alexandrov S. and Kocak M. Limit load solutions for bilayer plates with a through crack subject to tension // Engng Fract. Mech. 1999. Vol. 64, P. 507 511.
- 9. Alexandrov S. A limit load solution for a highly weld strength undermatched tensile panel with an arbitrary crack // Engng Fract. Mech. 2010. Vol. 77, P. 3368-3371.
- 10. Alexandrov S. A limit load solution for a highly undermatched scarf-joint specimen with an arbitrary crack // Fatigue&Fracture Engng Mater. Struct. 2011. Vol. 34, P. 619-623.
- 11. Качанов Л.М. Основы теории пластичности. М.: Наука, 1969. 420 с.

РАЗРАБОТКА СЛОИСТОГО КОМПОЗИТА С ИНТЕРМЕТАЛЛИДНЫМ СЛОЕМ ИЗ АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ DEVELOPMENT OF LAMINATE COMPOSITE WITH INTERMETALLIC LAYER OF NICKEL ALUMINIDE

Малахов А.Ю., Сайков И.В., Серопян С.А., Семенчук И.Е. Malakhov A.Yu., Saikov I.V., Seropyan S.A., Semenchuk I.E.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, sir.malahov2009@yandex.ru

Слоистые композиционные материалы за счет оптимального сочетания исходных составляющих элементов позволяют достигать высоких значений прочности, долговечности, трещиностойкости и коррозионной стойкости. Многослойные металлические и металлокерамические материалы в настоящее время одни из наиболее распространённых слоистых композитов. Сочетание слоев в них определяется назначением конструкции. Перспективным с точки зрения увеличения прочностных и жаропрочных свойств изделий является применение слоистых материалов с интерметаллидным слоем. В качестве такого слоя широко применяют алюминиды никеля и титана. Получение слоистого композита возможно комбинированием различных способов: CBC, тепловой взрыв, ударно-волновая обработка, прокатка и др. [1-3].

Целью работы было получение слоистого композиционного материала, состоящего из стального (09Г2С) и интерметаллидного слоя (NIAI) путём сварки взрывом стальной пластины (ударника) и матрицы.

В данной работе для получения порошковой смеси были использованы химически чистые порошки никеля марки ПНК-УТЗ и алюминия АСД-1. Матрица была изготовлена из стали О9Г2С. Её размеры составляли 20х90х90 мм. Перед смешиванием порошки предварительно просушивались в сушильном шкафе, после чего проводилось их смешивание в стехиометрическом составе в смесителе типа «Турбула» при соотношении массы порошка к стальным шарам 1:10 и со скоростью вращения барабана 20 об/мин в течение 2 часов. Смешивание производилось при атмосферном давлении и комнатной температуре. Далее на ручном гидравлическом прессе ПРГ-10 проводилась запрессовка смеси в матрицу (рис.16). В качестве ударника был стальной лист толщиной 3 мм. Эксперимент проводился по схеме, указанной на рисунке 1а.





Рис.1 Схема эксперимента: а – схема сварки взрывом; б – спрессованная порошковая смесь в матрице 1 – матрица; 2 – технологическая пластина; 3 – детонатор; 4 – метаемая пластина; 5 – взрывчатое вещество; 6 – Ni-AI; 7 – опорные элементы

Исходя из целей исследования ударно-волновое нагружение матриц проводили по двум режимам. При первом режиме скорость метания ударника была 550 м/с, а на втором 1500 м/с. Скорость метания варьировалась изменением типа взрывчатого вещества — смесь аммиачной селитры с дизельным топливом и аммонит 6ЖВ.

В результате проведения экспериментов было получено два образца с запечатанными в них порошковыми системами. Было установлено, что при скорости метания 1500 м/с произошло инициирование и образование компакта NiAl, в то время как при скорости 550 м/с инициирования реакции не происходило (Таб. 1).

Таблица	1. Резул	ьтаты эк	ксперимента
---------	----------	----------	-------------

№ Матрицы	Исходный состав	Скорость ударника (м/с)	Основной продукт
1	Ni-Al	550	Исходный
2	Ni-Al	1500	NiAl

Стоит отметить, что на обоих режимах происходит приварка ударника к матрице. На рисунке 2 приведен внешний вид слоистого материала и рентгенограмма компакта после сварки взрывом при скорости метания ударника 1500 м/с.



Рис. 2 Результаты экспериментов: а – NiAI в стальной матрице; б – результаты РФА

Таким образом был реализован ударно-волновой синтез NiAl в стальной матрице при скорости метания ударника 1500 м/с. В дальнейшем планируется варьирование порошковых составов и материалов матрицы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-08-00754 А.

- 1. Зелепугин С.А., Шкода О.А., Лепакова О.К., Зелепугин А.С., Касацкий Н.Г., Шавнев А.А., Краснов Е.И. Синтез металло-интерметаллидного слоистого композиционного материала системы Ti-TiAl₃ различными методами // Труды ВИАМ, 2016, № 11(47). С.23-31.
- 2. Xiaotun Qiu, Ranran Liu, Shengmin Guo, Jesse Harris Graeter, Laszlo Kecskes, And Jiaping Wang. Combustion Synthesis Reactions in Cold-Rolled Ni/Al and Ti/Al Multilayers // Metallurgical and Materials Transactions A, 2009, No40(7). P.1541-1546.
- 3. Xiong, Wei & Zhang, Xianfeng & Zheng, Li & Bao, Kuo & Chen, Haihua & Guan, Zhongwei. The shockinduced chemical reaction behaviour of AI/Ni composites by cold rolling and powder compaction // Journal of Materials Science, 2019, No54. P.6651-6667.

АКТУАЛЬНОСТЬ ВВЕДЕНИЯ ПОКАЗАТЕЛЯ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩЕГО ПРОТИВОИЗНОСНЫЕ СВОЙСТВА АВИАЦИОННЫХ КЕРОСИНОВ, В РОССИЙСКИЙ СТАНДАРТ RELEVANCE OF INTRODUCTION OF AN INDICATOR CHARACTERIZING ANTIWEARING PROPERTIES OF AIRCRAFT KEROSENES INTO THE RUSSIAN STANDARD

Мельникова И. С.², Грядунов К. И.¹, Тимошенко А. Н.¹, Ермолаева У. В.¹ Melnikova I. S., Gryadunov K. I., Timoshenko A. N., Ermolaeva U. V.

¹ Россия, Московский государственный университет гражданской авиации, k.gryadunov@mstuca.aero ² Россия, Государственный научно-исследовательский институт гражданской авиации, melnikova_is@bk.ru

Авиационные керосины применяются во всех реактивных двигателях и выполняют ряд функций, одной из которых является противоизносная.

На данный момент на нефтеперерабатывающих заводах России производятся топлива марок TC-1, PT и Джет A-1. В соответствии с руководящими документами гражданской авиации марки керосина TC-1 и PT могут смешиваться в любых пропорциях. Смешение марок TC-1 и PT с Джет A-1 допустимо только в баках воздушных судов (BC).

Противоизносные свойства топлив зависят от многих факторов: углеводородного состава, наличия гетероатомных соединений, чистоты, наличия ПАВ и пр.

Для улучшения смазывающих свойств топлива в него вводят противоизносные присадки, к которым относятся: российские «К» (ГОСТ 13302-77 [1]) и «Сигбол» (ТУ 38.101741-47 [2]), зарубежная «Хайтек-580» (HITEC 580, MIL-I-25017 [3]). Ввиду трудностей с производством наших присадок, на данный момент применяется в основном иностранная присадка.

На керосин Джет А-1 имеются два одновременно действующих стандарта: ГОСТ 32595-2013 [4] и ГОСТ Р 52050-2006 [5]. По своей сути оба стандарта идентичны, но ГОСТ 32595-2013 является межгосударственным, ГОСТ Р 52050-2006 — национальным.

В стандартах на Джет А-1 нормируется показатель, непосредственно характеризующий противоизносные свойства — «смазывающая способность (диаметр пятна износа)» по ASTM D 5001-10 [6] (ГОСТ 33906-2016 [7]).

В стандарте ГОСТ 10227-86 [8] на топлива ТС-1 и РТ такой показатель качества отсутствует.

В научных кругах на протяжении уже более 10-ти лет обсуждается вопрос о необходимости лабораторной оценки противоизносных свойств не только для опытно-промышленных партий, но и для каждой промышленно выпускаемой партии топлива для реактивных двигателей, т.е. о необходимости включения в отечественные НТД показателя качества «смазывающая способность» (например, в работе [9]).

Включение в российский стандарт показателя качества «смазывающая способность» представляется актуальным еще и по той причине, что в директивах летной годности European Aviation Safety Agency (EASA) — Европейское Агентство по Безопасности Авиации (Евросоюза) с регулирующими и исполнительными задачами в области безопасности полетов содержатся претензии к качеству топлива TC-1, и в первую очередь, к его противоизносным свойствам: EASA AD No.: 2017-0065 [10], EASA PAD No.: 17-023 [11], EASA CRD of PAD No. 17-023 [12].

И хотя авторам статьи претензии EASA к качеству топлива TC-1 [10 – 12] представляются недостаточно аргументированными, безусловно, наличие показателя качества «смазывающая способность» в ГОСТ-10227 могло бы служить надежным обоснованием для отклонения таких претензий.

Методы квалификационной оценки противоизносных свойств топлив по их смазывающей способности в нашей стране были разработаны ещё в середине прошлого века. Среди них следует отметить методики КИИ ГА,
ГосНИИЭРАТ ГА, ВНИИНП [13 — 15]. Разрабатываются и новые методы [16]. Тем не менее, несмотря на то, что данными методами оценивались и оцениваются противоизносные свойства авиакеросинов, соответствующие показатели в стандарты никогда не вводились. Соответственно, контроль смазывающей способности для авиационных керосинов отечественных марок стандартизованными методами не производится [9, 17].

Оценка смазывающих свойств может осуществляться с помощью двух подходов: моделированием работы насосов-регуляторов и сравнительной экспресс-оценкой смазывающих свойств. В первом случае требуется создание специализированных установок, во втором возможно применение любых установок, способных выполнять требуемую функцию.

На сегодняшний день имеются десятки различных методов оценки смазывающих свойств материалов и соответствующих лабораторных установок. Одним из самых доступных методов является сравнительная экспресс-оценка смазывающих свойств с применением четырёхшариковой машины трения (ЧМТ), которая производится в нашей стране. Сегодня данная установка широко используется для оценки смазывающих свойств масел и пластичных смазок. Она проста и надёжна в эксплуатации. Сущность метода заключается в измерении размера (диаметра) пятен износа, оставляемых на трех неподвижных стальных шариках четвертым вращающимся шариком под заданной нагрузкой в среде смазочного материала.

Одним из показателей смазывающих свойств является критическая нагрузка, при которой происходит потеря смазывающих свойств испытуемого продукта. Она характеризуется резким увеличением диаметров пятен износа.

В лаборатории МГТУ ГА на установке ЧМТ-1 в соответствии с ГОСТ 9490-75 [18] были проведены сравнительные эксперименты по оценке противоизносных свойств образцов различных марок авиакеросина российского и зарубежного производства. Результаты эксперимента представлены на рис. 1.



Рис. 1. Определение критической нагрузки

Из рис. 1 видно, что с увеличением нагрузки диаметры пятен изнашивания увеличиваются. Резкое увеличение диаметров пятен износа происходит при нагрузках для марок топлив: TC-1 -40 кгс, Jet A-1 — 40,8 кгс, TC-1+PT — 42,6 кгс. Данные нагрузки для образцов топлив являются критическими. Так как значения нагрузок образцов находится на одном уровне, то смазывающие свойства образцов практически не отличаются друг от друга.

Таким образом, принципиально доказана возможность использования установки ЧМТ для оценки смазывающей способности авиационных керосинов.

В качестве меры оценки показателя качества «смазывающая способность» могут быть предложены: значение критической нагрузки или диаметр пятна износа при конкретной нагрузке.

Метод оценки смазывающей способности авиационных керосинов на четырёхшариковой машине трения по ГОСТ 9490 [18] проще и дешевле, чем по иностранному методу ASTM D 5001 [6].

Исходя из выше сказанного, существует необходимость дальнейших исследований по оценке противоизносных (смазывающих) свойств образцов товарных топлив, а также сложных смесей всех марок топлив, получаемых в баках воздушных судов, эксплуатирующихся на международных линиях из баков ВС после заправки, потому что в большей или меньшей степени показатели одной марки топлива могут улучшать или ухудшать показатели другой.

Поэтому актуальны дальнейшие исследования по оценке противоизносных (смазывающих) свойств образцов товарных топлив, а также их смесей, получаемых в баках воздушных судов, эксплуатирующихся на международных линиях, с целями:

1) определения степени взаимного влияния показателей качества различных марок топлива в смесях друг на друга;

2) обоснования введения в стандарт на отечественные марки авиационных керосинов конкретных метода и показателя (ей) смазывающей способности;

3) определения корреляции между результатами исследований смазывающей способности топлив методами ГОСТ 9490 [18] и ASTM D 5001 [6].

- 1. ГОСТ 13302-77 Кислоты нефтяные. Технические условия (с Изменениями N 1-4)
- 2. ТУ 38 101741-78 Антистатическая присадка "Сигбол". Технические условия.
- 3. MIL-I-25017 Inhibitor, corrosion/lubricity improver, fuel soluble (Ингибитор, коррозия/ присадка, улучшающая смазывающие свойства, растворимая в топливе)
- 4. ГОСТ 32595-2013 Топливо авиационное для газотурбинных двигателей Джет А-1 (JET A-1). Технические условия
- 5. ГОСТ Р 52050-2006 Топливо авиационное для газотурбинных двигателей Джет А-1 (Jet A-1). Технические условия
- 6. ASTM D 5001-10 Standard test method for measurement of lubricity of aviation turbine fuels by the ballon-cylinder lubricity evaluator (BOCLE)
- 7. ГОСТ 33906-2016 Топлива авиационные для газотурбинных двигателей. Определение смазывающей способности на аппарате шар-цилиндр (BOCLE)
- 8. ГОСТ 10227-86 Топлива для реактивных двигателей. Технические условия (с Изменениями № 1-6)
- 9. Лихтерова Н. М. Проблема оценки противоизносных свойств современных отечественных реактивных топлив / Н. М. Лихтерова, К. В. Шаталов, В. В. Кондратенко, Д. Ф. Баевский // Научный вестлик МГТУ ГА. М.: МГТУ ГА, 2014. № 206. С. 37-42.
- 10. EASA AD No.: 2017-0065 EASA Airworthiness Directive ATA 73 Engine Fuel and Control Hydro-Mechanical Units – Operational Limitations
- 11. EASA PAD No.: 17-023 EASA Notification of a proposal to issue an Airworthiness Directive ATA 73 Engine Fuel and Control Hydro-Mechanical Units Operational Limitations

- EASA CRD of PAD No. 17-023 EASA comment response document Notification of a proposal to issue an Airworthiness Directive – ATA 73 – Engine Fuel and Control – Hydro-Mechanical Units – Operational Limitations
- 13. Пискунов В. А., Зрелов В. Н. Влияние топлив на надёжность реактивных двигателей самолётов. Химмотологическая надёжность. — М.: Машиностроение, 1978. — 270 с.
- 14. Серегин Е. П. Развитие Химмотологии. М.: Издательство «Первый том», 2018. 880 с.
- 15. Гуреев А. А., Серегин Е. П., Азев В. С. Квалификационные методы испытаний нефтяных топлив. М.: Химия, 1984. — 200 с.
- Кондратенко В. В. Оптимизация режима испытания метода оценки противоизносных свойств реактивных топлив на установке ПСТ-3 / В. В. Кондратенко, В. В. Сузиков, И. М. Никитин // 55 химмотологии, тезисы докладов научно-технической конференции. – 2019 г. – С. 97-100.
- 17. Дубовкин Н. Ф., Маланичева В. Г., Массур Ю. П., Федоров Е. П. Физико-химические и эксплуатационные свойства реактивных топлив. М.: Химия, 1987. 220 с.
- 18. ГОСТ 9490-75 Материалы смазочные жидкие и пластичные. Метод определения трибологических характеристик на четырехшариковой машине (с Изменениями № 1-4)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОБРАБОТКИ ОБРАТНЫМИ ЭМУЛЬСИЯМИ НА ПОВЕРХНОСТЬ ТИТАНА И ЕГО СПЛАВОВ

Морозова Я.А., Сергиенко К.В.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской Академии наук

Сплавы на основе титана нашли широкое применение в качестве материалов для медицинских изделий благодаря уникальному сочетанию свойств: высокой прочности, малой плотности, высокой коррозионной стойкости, хорошей биосовместимости, благодаря образованию на поверхности прочной защитной биоинертной пленки из диоксида титана. Однако по своим механическим свойствам титан плохо совместим с живой тканью, так как имеет более высокий модуль Юнга (105 ГПа Активно используемым материалом для медицинских имплантов (в том числе типа «стент») является никелид титана (нитинол, Ti—Ni). Он обладает эффектами памяти формы и сверхупругости, что значительно повышает его биомеханическую совместимость, но он содержит канцерогенный никель, ионы которого могут попасть в организм при повреждении защитной оксидной пленки и вызвать аллергическую реакцию. Также важно, что нитинол является химическим соединением; это влечет за собой резкую зависимость его свойств от состава, который, как правило, не может быть гарантирован точнее 0,2 %.

Полирование — это заключительная операция механической обработки заготовки, выполняемая с целью уменьшения шероховатости поверхности и придания ей зеркального блеска. Данная операция может осуществляться как механическими методами, так химическими и электрохимическими. Химическое полирование - процесс полировки изделий в растворе, где происходит химическое взаимодействие между активным раствором и поверхностью обрабатываемого изделия.

Наноструктурированные жидкие среды можно использовать для усовершенствования способов химической полировки поверхностей. Органические добавки служат для создания вязкого слоя и уменьшают растравливание поверхностей [5].

Микроэмульсия- термодинамически устойчивая дисперсия неполярной органической и водной фаз, стабилизированная раствором поверхностно-активного вещества, с размером домен от единиц до нескольких

десятков нанометров. При создании обратной микроэмульсии можно снизить концентрацию полирующего реагента и добиться меньшей шероховатости за счет диффузионных ограничений.

Целью данной работы является подбор и создание обратных микроэмульсий для химической полировки титана и его сплавов с дальнейшим сравнением шероховатости образцов при помощи профилометров.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Заболотный В.Т., Белоусов О.К., Палий Н.А., Гончаренко Б.А., Армадерова Е.А., Севостьянов М.А. Материаловедческие аспекты получения, обработки и свойств никелида титана для применения в эндоваскулярной хирургии // Металлы, 2011. №3. С.47-59.
- 2. Sevostyanov M. A. et al. Biocompatibility of the Ti 81 Nb 13 Ta 3 Zr 3 Alloy //Doklady Chemistry. Pleiades Publishing, 2018. T. 482. №. 1. C. 204-206.
- 3. Nasakina E. O. et al. Formation of alpha and beta tantalum at the variation of magnetron sputtering conditions //IOP Conference Series-Materials Science and Engineering. 2016. T. 110. C. 012042.
- 4. Севостьянов М. А. и др. Кинетика высвобождения в водных растворах антибиотика линкомицина из биодеградируемых биополимерных мембран медицинского применения на основе хитозана высокой плотности //Успехи современного естествознания. – 2016. – №. 12-2. – С. 286-291.
- 5. Полякова Анастасия Сергеевна, Тюлягин Пётр Егорович, Мурашова Наталья Михайловна, Юртов Евгений Васильевич ОБРАТНЫЕ МИКРОЭМУЛЬСИИ КАК ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ НАНОМАТЕРИАЛ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОГО ПОЛИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ // Труды Кольского научного центра РАН. 2019. №1 (3).

ВЛИЯНИЕ ДИСПЕРСОИДОВ НА СТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ AL-MG-MN THE EFFECT OF DISPERSOIDS ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF AL-MG-MN ALLOYS

Мочуговский А.Г., Михайловская А.В. Mochugovskiy A.G., Mikhaylovskaya A.V.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», mochugovskiy@mail.ru

Легирование алюминиевых сплавов переходными и редкоземельными элементами, образующими наноразмерные частицы дисперсоидов получило широкое распространение благодаря положительному влиянию таких частиц на эксплуатационные свойства как литейных, так и деформируемых сплавов. Введение в алюминиевые сплавы малых добавок ряда таких элементов приводит к образованию наноразмерных частиц, обеспечивающих дисперсионный механизм упрочнения, повышение температуры начала рекристаллизации, термическую стабильность и существенное повышение прочностных свойств, в том числе удельной прочности полуфабрикатов. Наиболее эффективен среди прочих элементов — скандий, формирующий при распаде пересыщенных растворов самые дисперсные интерметаллиды размером в несколько нанометров при высокой их плотности распределения. Однако, скандий весьма дорогостоящий элемент и скандий-содержащие сплавы применяются только в узких отраслях промышленности. Ввиду этого поиск альтернативных вариантов легирования алюминиевых сплавов с целью их упрочнения является актуальной задачей. Некоторые переходные элементы, например, Mn способен образовывать с алюминием широкий спектр интерметаллических фаз с различной структурой и стехиометрией, в том числе фазы с квазикристаллическим типом структуры. Впервые квизикристаллический, т.е. не периодичный, тип структуры обнаружил D.Shechtman в литых заготовках AI-Mn сплава, получившим за свое открытие Нобелевскую премию. С тех пор исследования свойств квазикристаллов и разработки новых составов, обеспечивающих формирование в литом состоянии квазикристаллов, продолжаются. Возможность выделения квазикристаллов из пересыщенного твердого раствора при термообработке слитков была показана только в нескольких опубликованных исследованиях, в числе которых работы коллектива авторов данного проекта, однако полной картины условий формирования квазикристаллов из пересыщенных растворов нет. В недавних работах [1-3] авторов проекта показано, что квазикристаллические дисперсоиды нанометрических размеров демонстрируют преимущественно гетерогенное зарождение дислокациях. Этот факт позволяет предположить, что повышенная плотность дислокаций, например, полученная путем деформационной обработки перед распадом твердого раствора приведет к повышению плотности выделения дисперсоидов и существенному упрочнению. Высокая плотность дисперсоидов с квазикристаллической структурой и повышенная их термическая стабильность обнаружены в сплавах, содержащих помимо марганца повышенные концентрации железа, хрома и церия [3-6]. Необходимо определить дополнительные легирующие элементы и их концентрационные границы, которые позволяют формировать квазикристаллы. Частицы квазикристаллов могут обладать высокой плотностью распределения и малым размером, что должно обеспечить дисперсионный механизм упрочнения, способствовать повышению термической стабильности зеренной структуры деформируемых полуфабрикатах и, в итоге, привести к повышению характеристик прочности и пластичности. В рамках предлагаемого исследования будут определены химические составы и режимы термической и деформационной обработок, обеспечивающие высокую плотность распределения наноразмерных частиц с квазикристаллической структурой.

Анализ структуры в литом и гомогенизированном состояниях.

В качестве объектов исследования были выбраны сплавы AI-3Mg-1,0Mn и AI-3Mg-1,2Mn-0,3Zr. В литом состоянии было обнаружено небольшое количество первичных выделений Mn-содержащей фазы в сплавах AI-3Mg-1,0Mn и AI-3Mg-1,2Mn-0,3Zr в обоих сплавах (Рис.1). При больших увеличениях в отожжённых образцов (Рис.1 б, в) наблюдаются светлые включения, вероятно, Mn-содержащих дисперсоидов. Объемная доля первичных выделений не превышала 2 %. После гомогенизации в течение 8 ч при 350 °C полностью устраняется дендритная ликвация, о чем свидетельствуют полученные методом СЭМ-ЭДС карты распределения Mg и AI в литом и гомогенизированном состояниях (Рис.1 д, е).



Рис. 1 Изображения, полученные в отраженных электронах (а-в) и методом СЭМ-ЭДС (г - е) для сплава AI-Mg-Mn в литом состоянии (а, г, д) и после 8 ч гомогенизации при 350 (б, е) и 400 °С (в).

Анализ твердости при одноступенчатом отжиге.

В литом состоянии сплав AI-Mg-Mn имеет твердость равную 62,5±2 HV (Рис.2 а), что выше, чем для сплава AI-Mg-Zr. Отжиг сплава при температуре 350 °C обеспечивает непрерывный рост твердости в течение первых 16 ч. Достигнув максимального значения равного 69±1 HV рост твердости прекращается и при дальнейшей выдержке твердость не изменяется. Увеличение температуры отжига до 400 °C практические не влияет на кинетику упрочнения в течение первых 16 ч по сравнению с отжигом при 350 °C. Однако, после достижения

максимума, равного 69 ± 1 HV начинается разупрочнение. После 48 ч выдержки разупрочнение прекращается, и твердость выходит на постоянный уровень, равный 64±2 HV. При увеличении температуры до 450 °C роста твердости практически не наблюдается. После непродолжительного разупрочнения, кривая выходит на постоянный уровень, составляющий 62±2 HV через 32 ч отжига.

Твердость сплава AI-Mg-Mn с добавкой Zr в литом состоянии составляет 61±3 HV (Рис.2 в), что совпадает в пределах доверительного интервала со сплавом без добавки Zr. Выдержка при 350 °C приводит к упрочнению, которое сначала выражено слабо, а после 4 ч интенсифицируется. Рост твердости продолжается в течение 48 ч после начала отжига, после чего кривая выходит на постоянный уровень, составляющий 79±2 HV. При температуре 400 °C через 16 ч твердость увеличивается до 71±2 HV, а затем слабо меняется даже через 64 ч отжига.

Так же как и в случае со сплавом без добавки Zr отжиг при 450 °C не обусловливает значительного упрочения, достигнув максимума, твердость слабо снижается до 62±1 HV через 48 ч отжига.



Рис. 2 Зависимость твердости сплавов AI-Mg-Mn (a, б) и AI-Mg-Mn-Zr (в, г) от времени отжига при одноступенчатой выдержке (a, в) и от времени первой ступени при 350 °C для двухступенчатых режимов (б, в); пунктир на рисунках (б) и (г) - одноступенчатый отжиг соответствующих сплавов при 350 °C - приведен для сравнения.

Анализ твердости при двухступенчатом отжиге

Для анализа влияния двухступенчатого отжига, предварительно отожженные при 350 °C образцы сплавов AI-Mg-Mn и AI-Mg-Mn-Zr были подвергнуты выдержке при температуре 400 °C в течение 1, 4 и 8 ч (Рис.2 б, г).

Как видно из графика, максимум твердости 69±2 HV в сплаве AI-Mg-Mn может быть достигнут после 2 ч отжига при 350 °C с последующей выдержкой при 400 °C в течение 8 ч . Это эквивалентно максимальному значению (69±1 HV), наблюдаемому при одноступенчатой выдержке данного сплава в течение 16 ч при 350 °C или 400 °C.

В сплаве с добавкой Zr также наблюдается интенсификация упрочнения при воздействии второй высокотемпературной ступени отжига. Максимум твердости достигается после 32 ч при 350 °C с последующей выдержкой при 400 °C в течение 1 ч и составляет 80±2 HV. Однако, после выдержки по режиму 350 °C (16 ч) + 400 °C (1 ч) твердость составила 79±2 HV, что эквивалентно максимальному значению при одноступенчатом отжиге (350 °C, 48 ч). При увеличении продолжительности второй ступени до 4 ч существенного прироста твердости не наблюдали.

ПЭМ анализ сплава AI-Mg-Mn.

Равноосные частицы с размером 17-70 нм гетерогенно зарождаются на дислокациях после отжига при 350 °C в течение 16 ч (Рис.3). Дифракционная картина, полученная от скоплений частиц (Рис.31в,е) соответствует симметрии второго (Рис.3в) и пятого (Рис.3е) порядка. Дифрактограммы подтверждают квазикристаллическую природу данных выделений [199]. Ось второго порядка икосаэдров расположена близко к оси [1 1 0] алюминия согласно [132] В работе [200], ось пятого порядка икосаэдра расположены близко к осям [1 1 0]АІ или [3–1–1]АІ. Ось зоны алюминия не идентифицирована из-за недостаточного количества видимых рефлексов (Рис.3 е). Результаты ПЭМ анализа при высоком разрешении (Рис.4) показали, что атомные плоскости алюминиевой матрицы частично переходят в плоскости частицы (Рис.4 б). У границ выделений наблюдался контраст Эшби-Брауна [175] (Рис.5). Контраст Эшби-Брауна и упорядоченное расположение рефлексов на дифрактограмме свидетельствуют о частичной когерентность квазикристаллов и алюминиевой матрицы. Параметр несоответствия г.ц.к решетки алюминия и квазикристаллических фаз составляет всего несколько процентов, что дает основание считать межфазную границу частично-когерентной [201]. По данным ЭДС (Рис.4в), частицы содержат 89—92 ат.% AI и 7—10 ат.% Mn. Квазикристаллическая І-фаза содержит 84 ат.% AI, 4.5 ат.% Si и 11.5 ат.% Mn, а ее стехиометрия близка к α-AI₁₂Mn₃Si фазе [125]. Кремний не был обнаружен в квазикристалических выделениях из-за низкого содержания кремния в сплаве. Можно предположить, что присутствие кремния не является необходимым для зарождения квазикристаллов при термической обработке пересыщенного твердого раствора. Стехиометрия фазы не может быть точно идентифицирована по результатам ПЭМ-ЭДС-анализа, так как дисперсоиды имеют малый размер, вследствие чего величина сигнала от AI матрицы может быть завышена. При этом было установлено, что частицы квазикристаллической фазы могут выделяться гетерогенно на дислокациях в литом сплаве AI-Mq-Mn с содержанием 1 масс% Mn в твердом растворе.



Рис. З Частицы квазикристаллической фазы и соответствующие микродифракции в осях зоны 2 (а-в), и 5 (г-е) порядка для образцов из сплава AI-Mg-Mn после обработки по режиму 350 °C, 16 ч; (а, г)- светлое поле, (б, д) — темное поле, (в, е) соответствующие микродифракции.

Гетерогенное зарождение квазикристаллов на границах зерен было предложено Охаси и др. [202]. Авторы вышеупомянутого исследования предположили, что границы зерен имеют ближний икосаэдрический порядок и способствуют зарождению квазикристаллов. В исследованном сплаве AI-Mg-Mn дислокации играют важную роль в зарождении квазикристаллической фазы



Рис. 4 ПЭМ структура сплава AI-Mg-Mn отожженного при 350 ℃ (16 ч) при высоком разрешении.



Рис.5 ПЭМ структура сплава AI-Mq-Mn после отжига при 350 ℃ (16 ч).

ПЭМ анализ сплава AI-Mg-Mn-Zr.

Гомогенизация при температурах 350 °C и 450 °C обеспечивает различные размер и распределение частиц (Рис.6 а-е). Низкие температуры гомогенизации приводят к образованию мелких частиц компактной морфологии с размером 20 — 70 нм, наиболее вероятно квазикристллической *I*-фазы, которые зарождаются гетерогенно, главным образом на дислокациях (Рис.6 а, б, в). Подобные мелкие частицы, а так же более грубые частицы предположительно стабильной фазы AI₆Mn с размером 100 - 400 нм в продольном 30 - 70 нм в поперечном направлении образуются на дислокациях и в свободных от дислокаций участках после высокотемпературной гомогенизации при 450 °C (8 ч) (Рис.6 г, д).

Типичные для Zr-содержащих алюминиевых сплавов L1₂ выделения фазы Al₃Zr не выявили в сплаве с добавкой марганца и циркония после гомогенизации по режимам (350 °C, 8 ч) и (450 °C, 8 ч).

Большее количество Mn-содержащих дисперсоидов с размером 100-400 нм после гомогенизации при 450 °C подтверждает более полное прохождение распада пересыщенного раствора по сравнению с низкотемпературным режимом. Компактные когерентные частицы обнаружены после гомогенизации по обоим режимам, однако низкотемпературный режим обеспечивает большую плотность распределения частиц.

После обработки по режимам (350 °C, 48 ч) (Рис.6ж-и) и (350 °C, 32 ч + 400 °C, 4 ч °C) (Рис.6 к-м) в структуре наблюдаются Mn-содержащие частицы двух типов: компактные и стержнеобразные. Помимо алюминиевомарганцевых фаз были обнаружены выделения L1₂-фазы Al₃Zr с размером 7,1 ±0,4 нм и достаточно высокой плотностью распределения.



Рис. 6 ПЭМ структура сплава AI-Mg-Mn-Zr после отжига по режимам 350 °C, 8 ч (а, б, в), 450 °C, 8 ч (г, д, е), 350 °C, 48 ч (ж, з, и) и 350 °C, 32 ч + 400 °C, 4 ч °C (к, л, м), (а, г, ж, к) — светлое поле, (б, д, з, л) — темное поле, (в, е, и, м) микродифракции; дифракционный рефлекс, из которого получено темнопольное изображение, помечен окружностью.

Анализ зеренной структуры в сплаве AI-Mg-Mn-Zr.

Зеренная структура сплава с добавкой циркония проанализирована после 30 мин отжига холоднокатаных образцов при 400 и 500 °C (Рис.7). Образцы, предварительно обработанные по одноступенчатому режиму при 350 °C в течение 8 ч имеют частично нерекристаллизованную структуру после отжига холоднокатаного листа при 400 °C (Рис.7а). Предварительная высокотемпературная обработка при 450 °C (8 ч) не приводит к подавлению рекристаллизации при 400 °C (Рис.7б) и формируется полностью рекристаллизованная структура с продольным и поперечным размером зерна равными 14,0±1,1 мкм и 6,6±0,5 мкм, соответственно, несмотря на близкий размер частиц в холоднокатаном состоянии. Увеличение температуры рекристаллизационного отжига до 500 °C активирует рекристаллизацию в образцах обработанных по обеим технологиям (Рис.7 г-д). При этом в случае

рекристаллизационного отжига при 500 °C низкотемпературная гомогенизация при 350 °C обеспечивает размер зерна равный 15,6±1,1мкм в продольном и 6,4±0,4 мкм в поперечном направлениях, а высокотемпературная гомогенизация — 12,8 ± 0,7 мкм в продольном и 6,0 ± 0,3 мкм в поперечном направлениях. Уменьшение размера зерна при увеличении температуры рекристаллизационного отжига может быть связано с тем, что при более высокой температуре рекристаллизация начинается из большего числа центров, а так же с наличием некоторого количества нерекристаллизованных вытянутых зерен при пониженной температуре. Таким образом, низкотемпературный режим гомогенизации обеспечивает повышение температруы рекристаллизации сплава.

После двухступенчатой обработки, обеспечивающей максимальную твердость, структура листов полностью нерекристализованная после отжига при 400 °C (Рис.7в) и только частично рекристализованая при 500 °C (Рис.7е). Повышение термической стабильности структуры обусловлено высокой плотностью распределения L1₂ дисперсоидов фазы AI₃Zr, которых не наблюдали при исследованных одноступенчатых режимах термообработки.



Рис. 7 Зеренная структура сплава AI-Mg-Mn-Zr после 30 мин отжига при 400 °C (а-в) и 500 °C (r-е) для образцов обработанных по режимам 350 °C, 8 ч (а, г), 450 °C, 8 ч (б, д) и 350 °C, 32 ч + 400 °C, 4 ч (в, е) (СМ, поляризованный свет).

Механических свойств сплава AI-Mg-Mn-Zr.

Результаты механических испытаний листов после 30 мин отжига при 400 °C (400 и 250 °C для двухступенчатого режима) представлены в таблице 1. После отжига при 400 °C прочность образцов, обработанных по низкотемпературному режиму существенно выше по сравнению с высокотемпературным режимом. Различие в величинах σ_{0.2} составляет около 75 МПа, а ов отличается приблизительно на 25 МПа. При этом относительное удлинение при низкотемпературной гомогенизации несколько ниже и составляет 16 % против 22 % после высокотемпературной гомогенизации. Данное различие должно быть обусловлено большей долей нерекристаллизованного объема после низкотемпературной гомогенизации и наличием квазикристаллических дисперсоидов.

Использование двухступенчатого режима, обеспечивающего максимум твердости в гомогенизированном состоянии, обусловливает максимальные прочностные характеристики. Это связано с высокой долей нерекристаллзованного объема и максимальной степенью распада твердого раствора, приводящего к формированию высокой плотности Mn-содержащих выделений и компактных дисперсоидов AI₃Zr. Необходимо отметить, что σ_{0.2} сплава после отжига при 250 °C составил 320 МПа. Низкая величина удлинения при этом обусловлена большей долей нерекристаллизованных волокон.

Down	σ _{0,2} (МПа)		σ₅ (МПа)		δ (%)	
РЕЖИМ	400 °C	250 °C	400 °C	250 °C	400 °C	250 °C
450 °С, 8 ч	140±4	-	290±4	-	22±1	-
350 °С, 8 ч	215±3	-	315±5	-	16±1	-
350 °С, 32 ч + 400 °С, 4 ч	233±5	320±5	331±2	372±4	19±2	9±3

Таблица 1. Механические свойства сплава AI-Mg-Mn-Zr при комнатной температуре.

Заключение

- Показано, что в сплавах AI-3Mg-1,0Mn и AI-3Mg-1,2Mn-0,25Zr при отжиге литых образцов при 350 °C в течении 8-16 ч формируются компактные выделения квазикристаллической икосаэдрической фазы. Повышение температуры отжига до 450 °C или увеличение времени выдержки при 350 °C до 48 часов приводит к выделению компактных и стержнеобразных дисперсоидов Mn-содержащей фазы с кристаллической структурой, вероятно AI₀Mn. В результате формирования дисперсных квазикристаллических частиц низкотемпературный режим гомогенизации приводит к повышению температуры начала рекристаллизации и прочных характеристик сплава.
- 2. Установлено, что двухступенчатая гомогенизация слитка AI-3Mg-1,2Mn-0,3Zr по режиму 350 °C, 32 ч и 450 °C, 4 ч позволяет достичь более высокого значения твердости за более короткое суммарное время за счет образования Mn-содержащих частиц и L1₂ выделения фазы AI₃Zr с высокой плотностью распределения в матрице. При этом, для выделения дисперсоидов AI₃Zr с высокой плотностью распределения необходим отжиг в течение 48 ч при 350 °C или двухступенчатый отжиг по указанному выше режиму, меньшее время выдержки при 350°C не приводит к полному распаду твердого раствора по Zr.
- Листы сплава AI-3Mg-1,2Mn-0,3Zr после предварительной двухступенчатой гомогенизации проявляют высокую термическую стабильность струкутры и максимальные для сплава прочностные свойства после смягчающего отжига: предел текучести 320±5 МПа, предел прочности - 372±5 МПа при относительном удлинении 9±2 %, при этом имеют пониженные по сравнению со сплавом AI-3Mg-0,25Zr показатели сверхпластичности.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №20-03-00778\20.

- 1. Mochugovskiy A., Tabachkova N., Mikhaylovskaya A./ Annealing induced precipitation of nanoscale icosahedral quasicrystals in aluminum based alloy// Materials Letters, 2019, vol. 247, P.200–203
- Mikhaylovskaya A.V., Portnoy V.K., Mochugovskiy A.G., Zadorozhnyy M.Yu., Tabachkova N.Yu., Golovin I.S./ Effect of homogenisation treatment on precipitation, recrystallisation and properties of AI – 3% Mg – TM alloys (TM = Mn,Cr,Zr)// Materials and Design, 2016, vol.109, P.197–208
- 3. Kishchik A.A. Mikhaylovskaya A.V., Kotov A.D., Rofman O.V., Portnoy V.K./ Al-Mg-Fe-Ni based alloy for high strain rate superplastic forming// Materials Science and Engineering: A, 2018, vol. 708, P.190-197
- 4. Coury F.G., Botta W.J., Bolfarini C., Kiminami C.S., Kaufman M.J./ Reassessment of the effects of Ce on quasicrystal formation and microstructural evolution in rapidly solidified AI–Mn alloys// Acta Materialia, 2015, vol. 98, P. 221–228.
- 5. Inoue A., Watanabe M., Kimura H., Takahashi F., Nagata A., Masumoto T. /High mechanical strength of quasicrystalline phase surrounded by fcc-Al phase in rapidly solidified Al–Mn–Ce Alloys// Mater Trans JIM, 1992, vol.33, P. 723–729
- 6. Yang L. Y., Zhao J. G., Zhan W. S., Yang C. Y., Zhou Y. Q. and Fung K. K./ Icosahedral phase in rapidly cooled AI-Fe-Ce alloy// J. Phys. F: Met. Phys, 1987, vol.17, P. 197-199.

ВЛИЯНИЕ БОЛЬШИХ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ FECO-V EFFECT OF SEVERE PLASTIC DEFORMATION ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF FECO-V ALLOYS

Мурадимова Л.Ф.¹, Глезер А.М.^{1,2}, Ширшиков С.О.¹, Томчук А.А.², Борисова П.А.³, Щетинин И.В.¹, Дьяконов Д.Л.² Muradimova L.F.¹, Glezer A.M.^{1,2}, Shirshikov S.O.¹, Tomchuk A.A.², Borisova P.A.³, Shchetinin I.V.¹, Dyakonov D.L.²

¹ Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», ingvar@misis.ru

² Россия, Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии им. И.П. Бардина,

a.glezer@mail.ru

³ Россия, НИЦ «Курчатовский институт, borisovapa@mail.ru

По результатам исследования тройных сплавов на основе FeCo с различным содержанием V (0; 1.5; 3.0; 4.5; 6.0), были выявлены закономерности изменения физико-механических и магнитных свойств в материале после МПДК (мегапластическая деформация кручением). Деформация проводилась на наковальне Бриджмена с количеством оборотом N=0; 0.5; 1; 2; 3; 4 при комнатной температуре.

С помощью ПЭМ (просвечивающей электронной микроскопии) были получены изображения структуры сплавов после МПДК с разной степенью деформации и проанализированы их изменения. Отмечено формирование двух структурных составляющих — деформированных фрагментов (ДФ) и рекристаллизованных зерен (РЗ). При увеличении количества оборотов соотношение ДФ и РЗ меняется. Доля ДФ возрастает до 0,4-0,45 при N=1. При дальнейшем увеличении степени деформации доля ДФ выходит на насыщение и не меняется. Средний размер ДФ составляет 50 нм. Средний размер рекристаллизованных зерен составляет 150—250 нм и плавно снижается по мере роста величины деформации.

Увеличение содержания V в сплаве влияет на количество ү-фазы. Так же его объемная доля связана со степенью деформации при МПДК. Количество ү-фазы возрастает с увеличением V, но так же ее доля повышается при большем количестве оборотов. Подобная закономерность объясняется конкуренцией двух факторов: тенденцией к выделению более плотной ү-фазы под действием квазигидростатического давления в камере Бриджмена и тенденцией к протеканию мартенситного ү- α превращения под действием сдвиговых напряжений, создаваемых при кручении.

Соотношение ДФ и РЗ влияет на уровень внутренних напряжений в сплавах. В свою очередь, внутренние напряжения связаны с коэрцитивной силой и твердостью. Таким образом, увеличение степени деформации при МПДК отражается на свойствах сплавов.

МПДК оказывает влияние на степень дальнего атомного порядка. С помощью метода дифракции тепловых нейтронов был установлен тип дальнего порядка (В2) в сплавах, а так же изучено влияние этой структурной характеристики на значение параметра кристаллической решетки. Отмечено сложное влияние КВД на величину магнитного момента и удельную намагниченность насыщения ферромагнитных сплавов на основе FeCo.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-02-00398).

ИССЛЕДОВАНИЕ ГРАНИЦЫ СОЕДИНЕНИЯ «МЕДЬ + АЛЮМИНИЕВО-МАГНИЕВЫЙ СПЛАВ АМГ6» ПОСЛЕ СВАРКИ ВЗРЫВОМ

STUDY OF INTERFACE ZONE «COPPER + ALUMINUM-MAGNESIUM ALLOY ALMG6» AFTER EXPLOSION WELDING

Ниёзбеков Н.Н., Сайков И. В., Малахов А.Ю., Денисов И.В. Niyozbekov N.N., Saikov I.V., Malakhov A.Yu., Denisov I.V.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, e-mail nemat199595@mail.ru

Алюминиевые сплавы и нержавеющие стали нашли широкое применение в судостроительной промышленности [1]. Применение алюминиевых сплавов в судостроении объясняется их низкой плотностью и высокой коррозионной стойкостью. Из алюминиевых сплавов изготавливают палубные мосты, надстройки, кожухи дымовых труб и др. [2]. Коррозионностойкую сталь применяют для изготовления элементов корпуса судна. Для приварки надстроек и других конструкций судна к корпусу необходимо использовать биметаллические переходники. Таким образом прочность соединения слоев в переходнике будет определять прочность всей конструкции. В настоящее время переходники «сталь+алюминиевый сплав» можно получать сваркой взрывом и прокаткой. При этом соединение алюминиевого сплава со сталью осуществляют через промежуточный слой из чистого алюминия АД1. Прочность биметалла на отрыв в этом случае обычно не превышает 80-100 МПа [2]. Вследствие этого, получение двухслойного материала с плакирующим слоем из АМг6 с прочностью соединения от 150 МПа и выше является актуальной задачей, поскольку это позволит увеличить срок службы конструкций и её надёжность при уменьшении металлоемкости.

Цель работы заключалась в отработке режима и схемы сварки взрывом сплава АМг6 с медью М1 и исследовании структуры и свойств границы соединения полученного биметалла.

Выбор меди М1 обусловлен её простым химическим составом и отработанными режимами сварки взрывом. Это позволяет проводить опыты на режимах близких к режимам сварки взрывом нержавеющей стали и исследовать особенности деформационных и физико-химических процессов на границе соединения. Для эксперимента были выбраны пластины из АМг6 и меди М1 с размерами 4×200×300 мм. Сварка взрывом проводилась по схеме, указанной на рисунке 1. В качестве взрывчатого вещества использовалась смесь микропористой аммиачной селитры с дизельным топливом. Скорость детонации составляла 2000-2100 м/с.



Рис. 1 Схема сварки взрывом: 1— песчаная опора, 2— стальная подкладка, 3— основа (АМг6), 4— метаемая пластина (медь М1), 5— взрывчатое вещество, 6— детонатор, 7— забойка из песка, 8— опора для установки верхней пластины.

Образец после сварки взрывом показан на рисунке 2а. После ультразвукового контроля лист разрезался на две части вдоль направления процесса сварки. Для частичной релаксации внутренних напряжений после сварки взрывом одна из двух частей подвергалась термической обработке при температуре T=200°C с выдержкой

1 час (охлаждение на воздухе с печью). Затем из начальных и конечных участков образца были изготовлены шлифы для исследования структуры и свойств границы соединения (Рис.26).



Рис. 2 Соединение медь-Амг6: а) Биметаллический образец; б) Микроструктура М1+АМг6 Измерение микротвердости проводилось на твердомере ПМТ-3М с нагрузкой 50 г.

Как видно из графика (Рис.3) по мере удаления от границы соединения наблюдается снижение микротвердости. Микротвердость литых включений после сварки взрывом на различных участках границы соединения варьировалась от 500 до 900 HV. В среднем она составляла 660 HV. Повышенная микротвердость литых зон вероятнее всего из-за образования интерметалидных фаз (CuAI₂, CuAI, Cu₃AI₂) [3].



Рис. З Распределение микротвердости в соединении АМг6-М1

Механические испытания показали, что средняя прочность соединения биметалла на отрыв слоев для образцов после сварки взрывом составляет 90 МПа. После термической обработки прочность соединения практически не изменилась.

- 1. Carvalho G.H.S.F.L., Galvao I., Mendes R., Leal R.M., Loureiroa A, Microstructure and mechanical behavior of aluminum-carbon steel and aluminum-stainless steel clads produced with an aluminum interlayer//Materials characterization, 2019, volume 155. P. 109819.
- 2. Трыков Ю. П., Гуревич В.Г., Шморгунов В.Г., Слоистые композиты на основе алюминия и его сплавов. М.: Металлургиздат, 2004.-230 с.
- 3. Paul H., Lityńska-Dobrzyńska L., Miszczyk M., Prażmowski M., Microstructure and phase transformations near the bonding zone of Al/Cu clad manufactured by explosive welding// Archives of Metallurgy and Materials, 2018, №57. P. 1151-1162.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОРОШКА AL_XMG_Y В КАЧЕСТВЕ ИСХОДНОГО ПРЕКУРСОРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ ALMGB₁₄.

THE USE OF AL_xMG_y POWDER AS A RAW PRECURSOR TO OBTAIN ALMGB₁₄

Никитин П.Ю.¹, Жуков И.А.¹

Nikitin P.Yu., Zhukov I.A.

¹ Россия, Национальный исследовательский Томский государственный университет, upavelru@yandex.ru

Материалы на основе AIMgB₁₄ обладают высокой твердостью (27-32 ГПа) [1] и низким коэффициентом трения ~ 0.08-0.02 [2] и могут применяться в качестве износостойких материалов и покрытий в различных узлах трения (турбинах, подшипниках, валах и т.д.). В 1970 г. Matkovich и Economy [3] впервые сообщили об орторомбическом монокристаллическом соединении AIMgB₁₄. Нigashi и др. уточнили структуру монокристалла AIMgB₁₄. Истинная стехиометрия AIMgB₁₄ близка к Al_{0.75}Mg_{0.78}B₁₄ [4]. О способах получения поликристаллических материалов AIMgB₁₄ и исследованиях их механических свойств было сообщено в работе [1]. Для синтеза AIMgB₁₄ исходные порошки алюминия, магния и бора были смешаны в атомном соотношении 1:1:14 с использованием методов механической активации (MA), а затем спечены методом горячего прессования в интервале температур от 1573 до 1773 К. Были получены образцы с плотностью 2,54 г/см³ (98,06% от теоретической плотности 2,59 г/см³) и значением твердости 32-35 ГПа. Также сообщалось, что добавка 30 масс.% TiB₂ приводит к значительному повышению значений твердости, вплоть до 42 ГПа. Таким образом, для синтеза материалов AIMgB₁₄ применяются методы порошковой металлургии: высокотемпературное вакуумное спекание, искровое плазменное спекание (SPS), горячее прессование. При этом интенсификация процессов синтеза достигается с использованием методов механической активации.

В наших предыдущих работах [5-6] было обсуждено влияние механоактивации исходных порошковых смесей AI-Mg-B на фазовый состав, структуру и свойства полученных материалов на основе AIMgB₁₄. Стоит отметить, что в этих работах в качестве исходных порошков использовались порошки алюминия, магния и бора. При этом использование металлических порошков в связанном виде может быть альтернативой использования отдельных порошков алюминия и магния. Известно, что алюминий имеет на поверхности плотную оксидную пленку, замедляющую диффузию в процессе спекания. Для оценки сплошности оксидной пленки используется коэффициент Пиллинга-Бедвордса (PBR). PBR алюминия составляет ~1.28 — алюминий имеет сплошную плотную пленку. PBR магния составляет ~0.8 — окисдная пленка на поверхности магния имеет дефекты. Таким образом, при использовании порошка интерметаллического сплава AI_xMg_y оксидная пленка может разрушаться в процессе синтеза. Это, в свою очередь, может увеличить содержание целевой фазы AIMgB₁₄ в конечном продукте.

В работе [7] исходные порошки алюминия, магния и бора были заменены на порошки AIB₁₂ и MgB₂. Однако в полученных образцах было обнаружено небольшое содержание фазы AIMgB₁₄ ~ 10-25 масс. %. Низкое содержание AIMgB₁₄ в полученных материалах связано с тем, что необходимым условием для получения AIMgB₁₄ является наличие бора в слегка искаженных икосаэдрах B₁₂.

Вышеперечисленное ставит вопрос о возможности получения материалов на основе AIMgB₁₄ с использованием порошка интерметаллического сплава AI_xMg_y в качестве исходного прекурсора для получения материалов на основе AIMgB₁₄. Цель работы — исследование фазового состава и свойств материалов на основе AIMgB₁₄, полученных из порошковой смеси AI_xMg_y-B.

В качестве исходных материалов использовались порошок интерметаллического сплава Al₁₂Mg₁₇ со средним размером частиц ~ 20 мкм и порошок аморфного черного бора со средним размером частиц ~ 2 мкм, соответственно. Порошки смешивались в соотношении Al₁₂Mg₁₇:В — 2:14 и механически активировались в планетарной мельнице в атмосфере аргона. Соотношение массы мелющих тел к массе порошковой смеси составляло 3:1. Средний размер частиц полученной порошковой смеси составлял 500 нм. Полученная порошковая смесь спекалась методом горячего прессования при температуре 1400 °C под давлением 30 МПа.

Время выдержки составляло 30 минут. Образцы нагревали от комнатной температуры до 800 °С при скорости нагрева 200 °С мин⁻¹ с выдержкой при 800 °С в течение 3 минут. Затем их нагревали до 1400 °С при скорости нагрева 200 °С мин⁻¹. Средний размер частиц порошков и смесей на их основе измеряли с использованием прибора ANALYSETTE 22 MicroTec plus (Fritsch - Германия). Рентгенофазовый анализ порошковых смесей и спеченных образцов проводился с использованием дифрактометра Rigaku с CuKα-излучением, а также программы Crystallographica Search Match (Oxford Cryosystems - UK) на основе базы данных «Powder Diffraction File». Количественное содержание фаз определяли по методу Ритвельда. Плотности спеченных образцов рассчитывали по методу Архимеда. Нанотвердость измеряли с помощью настольной системы наноиндентирования (CSM Instruments - Sweden) с нагрузкой 100 мН и временем выдержки 10 с. Использовали индентор Берковича, было сделано 10 уколов из разных мест образца. Каждое значение усреднялось по результатам нескольких измерений. Результаты, выходящие за значения доверительных интервалов, исключались из статистических данных. Полученные значения нанотвердости были преобразованы в значения микротвердости по Виккерсу. Коэффициент трения измеряли с использованием тестера ball-on-disk Anton Paar. В этой работе использовался циркониевый шарик диаметром 6 мм. Приложенная нормальная нагрузка составляла 2Н. Испытания проводились в сухих условиях и в условиях смазки ЛИТОЛ-24 (ГОСТ 21150-75) с линейной скоростью 0,02 м/с при комнатной температуре в окружающей среде. Химический анализ интерметаллического порошка проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра XRF-1800.

Результаты элементного анализа порошка интерметаллического сплава AI₁₂Mg₁₇ представлены в таблице 1. Обнаружены примесные элементы: железо, кремний и титан. При этом содержание Mg и AI составляет 48.68 ат. % и 50.4 ат. %, соответственно.

	Таблица 1. Результать	і элементного анализа і	порошка инте	ерметаллического	сплава AI ₁₂ Mg ₁₇
--	-----------------------	-------------------------	--------------	------------------	--

Элемент	Mg	AI	Fe	Si	Ti	0
Результат, (ат. %)	48.68	50.4	0.09	0.18	0.64	0.01

На рисунке 1 приведена дифрактограмма образца, спеченного методом горячего прессования порошковой смеси AI₁₂Mg₁₇-B.



Рис. 1 Дифрактограмма образца, спеченного методом горячего прессования порошковой смеси AI₁₂Mg₁₇-B, полученной после механической активации.

Как видно из рисунка 1, основной фазой в полученном материале является фаза AIMgB₁₄. Также было обнаружено небольшое содержание шпинели MgAl₂O₄. Используя метод Ритвельда, было рассчитано количественное содержание каждой фазы. Содержание фазы AIMgB₁₄ в образце составляет ~ 90 масс. %, содержание фазы AI_{0.5}Mg_{0.5}B₂ составляет ~ 5 масс. %, а содержание MgAl₂O₄ ~ не более 5 масс. %, соответственно. Фаза AI_{0.5}Mg_{0.5}B₂ является промежуточной фазой при формировании AIMgB₁₄. Таким образом, вероятный механизм образования AIMgB₁₄ может быть следующим. Поскольку температуры плавления B₂O₃ и AI₁₂Mg₁₇ примерно одинаковы (~450 °C), твердые частицы бора, вероятно, покрыты двумя слоями жидкости. Далее идет диффузионный процесс образования кристаллов борида AI_xMg_{x-1}B₂. Непрореагировавшая жидкость проявляется в виде аморфной фазы интерметаллических соединений. При увеличении температуры спекания диффузия между AI, Mg и B увеличивается, и образование кристаллических фаз продолжается до полного завершения, что приводит к образованию AIMgB₁₄. Оставшаяся жидкость кристаллизуется в форме шпинели.

Плотность образца, полученного из порошковой смеси AI₁₂Mg₁₇-В после механической активации, составляет 2,35 г/см³ (90,7% от теоретической плотности 2,59 г/см³). В областях без видимых дефектов максимальное измеренное значение твердости образца составляет ~ 31-32 ГПа, а минимальное — 24 ГПа. В других областях твердость падает до 12—16 ГПа. Результаты измерений коэффициента трения в сухих условиях и в условиях смазки показали, что средний коэффициент трения в сухих условиях составляет 0.38. Среднее значение коэффициента трения в смазке ЛИТОЛ-24 составляет 0.18. Результаты измерений коэффициента трения согласуются с результатами [8], в которых измерения коэффициента трения проводились в сухих условиях при различных температурах. При этом значение коэффициента трения в условиях смазки ЛИТОЛ-24, превышающее приведенное в [2], объясняется наличием пористости в образце и выбором смазочного покрытия.

Дальнейшие исследования будут направлены на оптимизацию морфологии порошков для снижения пористости и примесных фаз в спекаемых материалах.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №19-79-10042).

- Cook B. A. et al. A new class of ultra-hard materials based on AIMgB₁₄ // Scripta materialia. 2000. T. 42. – №. 6. – C. 597-602.
- 2. Cook B. A. et al. Analysis of wear mechanisms in low-friction AIMgB₁₄−TiB₂ coatings // Surface and Coatings Technology. 2010. T. 205. №. 7. C. 2296-2301.
- Matkovich V. I., Economy J. Structure of MgAIB₁₄ and a brief critique of structural relationships in higher borides //Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry. – 1970. – T. 26. – №. 5. – C. 616-621.
- 4. Higashi I., Ito T. Refinement of the structure of MgAIB₁₄ //Journal of the Less Common Metals. 1983. T. 92. №. 2. C. 239-246.
- 5. Жуков И. А., Зиятдинов М.Х., Дубкова Я.А., Никитин П.Ю. Синтез AIMgB₁₄: влияние механической активации порошковой смеси AI-Mg-B на фазовый состав спеченных материалов // Известия высших учебных заведений. Физика. 2018. Т. 61. №. 8. С. 87-92.
- 6. Zhukov I., Nikitin P., Vorozhtsov A. Structure, Phase Composition, and Properties of Ceramics Based on AIMgB₁₄, Obtained from Various Powders //Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2019. Springer, Cham, 2019. C. 45-49.
- 7. Kevorkijan V. et al. Cost-effective synthesis of $AIMgB_{14}-xTiB_2$ //Journal of the European Ceramic Society. 2007. T. 27. Nº. 2-3. C. 493-497.
- 8. Lei Y. et al. Friction and Wear Behavior of AIMgB₁₄−TiB₂ Composite at Elevated Temperature //Tribology Letters. 2014. T. 56. №. 3. C. 435-442

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СОСТАВА SI-B4C-ZRB2, ВКЛЮЧАЮЩИХ ВОЛОКНА ZRO2 И AL2O3 INVESTIGATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS OF THE COMPOSITION SI – B4C – ZRB2, INCLUDING ZRO2 AND AL2O3 FIBERS

Николаев А.Н., Баньковская И.Б., Перевислов С.Н Nikolaev A.N., Ban'kovskaya I.B., Perevislov S.N.

Россия, Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, stirborn@yandex.ru

В работе исследованы физико-механические свойства, фазовый состав, а также микроструктура композиционных материалов состава Si—B₄C—ZrB₂, включающих наноразмерные частицы ZrO₂ и Al₂O₃, которые применяются в дальнейшем в качестве защитного высокотемпературного покрытия в металлургии, авиационной и космической технике.

Ключевые слова: кремний, карбид бора, борид циркония, оксид алюминия, диоксид циркония, стеклообразующий расплав, жаростойкие покрытия и материалы, модуль упругости, предел прочности на изгиб, микротвёдрость.

Углеродные и графитовые материалы широко используются в качестве конструкционных при высоких температурах, благодаря их химической и термической стабильности. Однако применение углеродных материалов ограничено окислением при температурах выше 500 °C. Процесс окисления приводит к разрушению структуры и в конечном итоге к катастрофическому снижению свойств углеродных материалов. Большие усилия предприняты в попытках обеспечить стойкость к окислению углеродистых материалов при повышенных температурах. В частности интенсивно изучались многослойные или функционально-градиентные покрытия, но до сих пор существуют некоторые проблемы, такие как растрескивание и отслоение покрытий, вызванное несоответствием коэффициентов термического расширения между покрытием и подложкой. После разрушения покрытия защита материала от окисления не может быть обеспечена. Для уменьшения потерь от окисления на углеродные материалы наносили покрытия, образующие при окислении формирование поверхностных силикатных и боросиликатных стекол, тормозящих диффузию кислорода к покрытию и прекращающих его окисление. Работа является продолжением ранее проведенных исследований [1, 2].

Цель работы — исследование структуры и механических свойства материалов на основе Si-B₄C-ZrB₂, армированных наноразмерными частицами ZrO₂ и Al₂O₃, с возможностью дальнейшего использования композиционных материалов в качестве высокотемпературных покрытий.

Образцы в среднем имели массу около 4г. Добавки из наноразмерных частиц ZrO₂ и Al₂O₃ берутся в счёт общей массы шихты. Образцы размером 5×5×50 мм формовали при давлении 100 МПа. В качестве связующего вещества использовали 2 % водный раствор карбоксиметилцеллюлозы. Термообработку проводили в печи с силитовыми нагревателями по температурному режиму 20-1000-1300°C + 1300°C 15 мин. (Время нагрева печи 2,5 часа в интервале 1000-1300°C). После обжига были получены гладкие темно-серые частично остеклованные образцы.

Измерение модуля упругости (Е_{упр}) проводили с помощью определения резонансных колебаний на установке «ЗВУК—230». По измеренным резонансным частотам подсчитывали упругие характеристики материалов.

Предел прочности при изгибе определяли на разрывной машине «Shimadzu AG—300 knx» в соответствии с формулой:

$$\sigma_{\mu_{3}} = 3/2 \cdot P \cdot K / (b \cdot h^2)$$
, Πa

Где $\sigma_{\mu_{3r}}$ — предел прочности при изгибе, МПа; *P* — разрушающая нагрузка, H; *K* — коэффициент базы испытаний, м; *b* — ширина образца, м; *h* — высота образца, м.

Наибольший уровень прочности на изгиб достигнут на образцах состава 3, содержащем 15 % мас. волокон AI₂O₃ (табл. 1).

№ состава	Р, г/смЗ	Еупр, ГПа	σизг, МПа
1	1,69	17,3	18,5
2	1,73	28,0	24,8
3	1,74	26,3	27,7

Таблица 1 Физико-механические свойства образцов составов 1, 2 и 3 (средние значения из пяти определений)

На основе системы Si - B₄C - ZrB₂, модифицированной наноразмерными частицами AI₂O₃ и ZrO₂, при термообработке при 1000-1300°C на воздухе получены образцы с остеклованной поверхностью темно-серого цвета.

Полученный градиентный материал, состоящий из неокисленных исходных частиц и поверхностного оксидного слоя, в результате введения оксидных модификаторов показывает улучшение механических свойств — модуля упругости и прочности на изгиб. Покрытие, полученное на основании данного подхода, может использоваться в химической, аэрокосмической, металлургической отрасли и электронике. Кроме того, материал может быть использован для защиты оксидной керамики от эрозионного воздействия и придания ей темной окраски.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Баньковская И.Б., Николаев А.Н., Коловертнов Д.В., Полякова И.Г. Синтез и исследование жаростойких покрытий на основе композиции кремний – карбид бора – борид циркония – оксид алюминия // Физ. и хим. стекла. 2018. Т. 44. С. 345-355.
- 2. Николаев А.Н., Баньковская И.Б., Пугачев К.Э., Коловертнов Д.В. Исследование морфологии и твёрдости покрытий на основе композиции Si-B₄C-ZrB₂ // Физика и химия стекла. 2019. Т. 45. № 2. С. 196 200.

STUDIES OF CHARACTERISTICS FOR FUEL ELEMENTS MADE OF A COMPOSITION (ZR,U)N

Ogarkov A.I.¹, Kovalev I.A.¹, Shokodko A.V.¹, Tenishev A.V.², Shornikov D.P.², Kochanov G.P.¹, Shokodko E.A.³, Strelnikova S.S.¹, Chernyavskii A.S.¹, Solntsev K.A.¹

¹ IMET RAS, Moscow, Russia

² National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Moscow, Russia ³ Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russia aogarkov@imet.ac.ru

In order to create (Zr,U)N nitride fuel for the first time by direct nitridation of the Zr - 5; 10 % wt. U alloy at 2 400°C, using the approach of the oxidative constructing, reproducing the shape of the original metal billet ceramics was obtained. In the process of high-temperature nitridation of the alloy, a decrease in the uranium content in the near-surface layer occurs with its simultaneous concentration in the unreacted metal phase, in which the formation of three-dimensional defects (cavity) is possible. After the process of complete nitridation of the alloy is completed and it is heated at a synthesis temperature in a nitrogen atmosphere, the collective recrystallization of zirconium nitride occurs, as well as leveling of the concentration of uranium nitride from the volume of the sample to its surface proceeds.

Preliminary studies of the neutron-physical characteristics of fuel elements made of a composition (Zr,U)N by the Monte Carlo MCU-PTR method have been carried out. Two variants of the fuel composition were considered: Zr - 10 wt. % U and Zr - 20 wt. % U. The neutron multiplication factors for an infinite medium (temperature 300 K) are

calculated. The sensitivity of \mathbf{k}_{inf} to the concentrations of Zr and N was estimated. For Zr – 10 wt. % U the multiplication factor is estimated for an infinite in the horizontal plane of the fuel element array at different heights of the core (without end reflectors). The system under consideration is practically homogeneous. \mathbf{k}_{inf} of an infinite homogeneous medium with volume fractions (Zr,U)N – 0.429, hydrogen – 0.571 differs from the heterogeneous variant by less than 0.1% $\Delta \mathbf{k}/\mathbf{k}$.

Thermophysical calculation of the gas reactor channel was carried out to determine the maximum temperature of the fuel composition in the unit cell, the maximum temperature of the cladding and the flow rate of the cooling gas. The unit cell of the reactor is a periodic triangular structure cooled by gaseous helium or hydrogen. The (Zr,U)N fuel is enclosed in a ZrN cladding. The results obtained suggest that the temperature difference in the fuel and the cladding is negligible and the temperature in the center of the fuel is comparable to the temperature of the coolant. Thus, the maximum temperature of both the fuel and the cladding is 1 700°C.

The study was carried out at the expense of a grant from the Russian Science Foundation (project No. 20-13-00392) (IMET RAS).

РЕАКЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЙ МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА В СИСТЕМЕ АЛМАЗ-КАРБИД КРЕМНИЯ REACTION-DIFFUSION SYNTHESIS MECHANISM IN THE DIAMOND-SILICON CARBIDE SYSTEM

Перевислов С.Н., Шевченко В.Я

Perevislov S.N., Shevchenko V.Ya

ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова Российской академии наук, Санкт-Петербург, Россия *e-mail: perevislov@mail.ru

Хорошо известно, что микроструктура материала существенно влияет на его физические и механические свойства. Несмотря на обилие многочисленных технологических приемов получения материалов поиск новых технологий активно развивается. В 1952 г. А Тьюринг (A. Turing) показал математически, что двухкомпонентная реакционно-диффузионная система с диффузией и нелинейными условиями реакции показывает спонтанное формирование периодических структур, если выполняются определённые условия [1]. Структуры Тьюринга создают связь между реакционно-диффузионными уравнениями, геометрией и топологией микроструктуры.

Наиболее распространенными методами получения композитов алмаз—SiC является горячее изостатическое прессование [2], искровое плазменное спекание [3] и спекание в камерах высокого давления [4], помимо технологических сложностей этих методов существуют еще ограничения габаритных размеров производимых материалов. Альтернативным методом является реакционное спекание (пропитка расплавом Si пористых заготовок), приводящее к формированию структуры, состоящей из алмазных частиц и вторичного SiC. Нами впервые показана роль реакционно-диффузионного механизма Тьюринга при взаимодействии компонентов в системе углерод (алмаз)—карбид кремния (композит — «Идеал») и формирование микроструктуры, состоящей из трижды-периодических поверхностей минимальной энергии (ТППМЭ).

В качестве исходных компонентов использовали: Si размером $d_{0.5} = 1-2$ мм и смесь алмазных порошков размерами 20–28 мкм (*Ds*) и 225–250 мкм (*Db*).

Алмазные порошки перемешивали в соотношении *Db* : *Ds* = 2:1 в барабанном смесителе и пластифицировали спиртовым раствором фенолформальдегидной смолы (ФФС). Методом полусухого формования при давлении 100 МПа прессовали образцы для изучения процесса пропитки, анализа микроструктуры и определения механических свойств. Пиролиз ФФС проводили при температуре 800 °C. Пропитку заготовок осуществляли при температуре 1600 °C в вакууме, в течение 1 ч.

На начальной стадии пропитки газообразный Si проникает в каналы пор алмазной заготовки, взаимодействует с пироуглеродом и на поверхности алмазных частиц равномерно формируются слои зерен SiC размером 100—200 нм. Процесс образования SiC можно объяснить с помощью анализа реакционно-диффузионного механизма Тьюринга [1]. Дальнейшая реакция кремния с углеродом осуществляется путем диффузии Si через слой образовавшегося SiC. Следовательно, процесс реакции включает диффузию атомов Si через слой SiC и реакцию между Si и углеродом. Кинетика реакции очень медленная, из-за низких коэффициентов диффузии C и Si в SiC, что приводит к образованию плотных слоев SiC, состоящих из наноразмерных зерен.

При формировании SiC по реакционно-диффузионному механизму Тьюринга, диаметр каналов заготовки и скорость роста SiC, в течении времени *t*, считаются постоянными, поэтому при пропитке будут формироваться слои SiC толщиной (*d*_{siC}), вычисляемой по формуле:

$$d_{\rm SiC} = \sqrt{D \Im \Phi \Phi \cdot t}.$$
 (1)

Эффективный коэффициент диффузии (Дэфф) высчитывается по формуле:

$$D = \phi \phi = D_0 \exp(\frac{Q}{RT}), \tag{2}$$

где R – газовая постоянная, Q – энергия активации. Из литературных данных известно, что $D_0 = 2 \cdot 10^{-6}$ см⁻¹, Q = 132 кДж/моль, отсюда Dэфф = 4,168·10⁻¹⁰ см²/с. Однако, для малых капиллярных каналов и длительного времени пропитки размер пор уменьшается со временем, для этого случая толщина слоя SiC может быть выражена как:

$$d_{\rm SiC} = \sqrt{2D \Im \Phi \Phi \cdot t \cdot \frac{M_C \cdot \rho_{Si}}{M_{Si} \cdot \rho_C}}$$
(3)

где *M*_C, *M*_{Si}, *р*_C и *р*_{Si} – атомные массы и плотности углерода и кремния. Скорость роста слоя SiC для разных углеродных материалов отличается в зависимости от их плотности. Источником углерода в материалах на основе только алмазных частиц является пироуглерод от пиролиза органического связующего и алмаз, который при высокой температуре, может частично на поверхности образовывать слой углерода (рис. 1), скорость роста SiC в данном случае меньше, чем в материалах, в которые дополнительно добавлен углерод. Рост наноразмерных зерен SiC на поверхности алмаза происходит в результате реакционно-диффузионного взаимодействия газообразного Si с пироуглеродом, скорость роста слоя SiC в данном случае вычисляется из уравнения (1). Скорость роста SiC, в результате взаимодействия жидкого Si с пироуглеродом, также подчиняется реакционнодиффузионному механизму Тьюринга и вычисляется по формуле (3). Экспериментально подтверждено образование слоя SiC на поверхности алмазных частиц толщиной от 5,0 до 13,8 мкм (рис. 1).



Рис. 1. Образование слоя SiC на поверхности алмазных частиц (графитизация алмаза)

В областях богатых Si, образование SiC подчиняется механизму растворение-кристаллизация. Зерна SiC кристаллизуются на поверхности алмаза при охлаждении или насыщении углерода расплавом жидкого Si. Чаще всего, для процесса пропитки, Si берется в избытке по отношению к углероду, который растворялся в расплаве Si и диффундирует в холодные зоны материала через расплав и в соответствии с реакционно-диффузионной механизмом Тьюринга кристаллизуются на поверхности алмазных частиц, образуя так называемые «заборы» Тьюринга (рис. 2).



Рис. 2. Формирование микронных зёрен SiC (а), образующихся в результате взаимодействия пироуглерода с жидким Si, согласно реакционно-диффузионному механизму Тьюринга; «забор» Тьюринга (а, б) на поверхности алмазной частицы

Реакционно-диффузионное взаимодействие Si с углеродом сопровождается экзотермическим эффектом (локальным повышением температуры системы до 2400 °C), с энтальпией $H_0 = -117,77$ кДж/моль, что устраняет градиенты температуры в материалах [5]. В результате каналы пор не будут полностью закрыты карбидом кремния для жидкого Si, а скорость растворения пироуглерода и гафитизации алмаза в жидком Si увеличиваются. Вязкость Si и угол смачивания им углерода снижаются, что приводит к более быстрой и легкой пропитке жидким Si пористой заготовки. Скорость диффузии Si увеличилась в несколько раз, а поры заготовки заполняются SiC, формируемым в результате реакционно-диффузионного механизма Тьюринга. В результате процесса реакционной пропитки получается плотный композит алмаз-карбид кремния с практически нулевой пористостью.

Ступенчатые и зубчатые границы морфологии SiC (рис. 26) предполагают эпитаксиальный рост плоскостей SiC. Зерна β-SiC растут преимущественно вдоль кристаллографической плоскости {111}. В процессе пропитки зародышеобразование SiC начинается преимущественно в местах дефектов на поверхности алмаза.

В алмазе существуют некоторые «слабые» кристаллографические плоскости или направления, которые преимущественно вовлечены в процесс графитизации. Поверхностная плотность атомов на кристаллографической грани алмаза {211} очень близка к грани графита {0001} и подвержена высокой степени графитизации. Грани {111} и {100} наиболее устойчивы в отношении графитизации.



Рис. 3. Микроструктура реакционно-спеченного материала алмаз-карбид кремния

На рис. З изображена микроструктура композита алмаз-карбид кремния. Темные фазы соответствуют частицам алмаза, темно-серые — β-SiC. Кристаллы алмаза правильной формы, однородно распределены в композите. Пор в материале практически нет, что говорит о прочной межфазной связи между алмазом и SiC.

Таким образом, впервые на примере композитов алмаз-карбид кремния при создании определенных условий (концентрации компонентов и их огранении, температуры пропитки, давления и т.д.) для прохождения реакционно-диффузионного механизма Тьюринга, получен материал с регулярной (периодической) микроструктурой, вследствие образования ТППМЭ, что значительно повышает его физико-механические свойства (таблица).

Материал	ρ, г/см³	<i>Е</i> , ГПа	ບ, км/с	σ _{изг} , МПа	<i>К_{1С},</i> МПа•м ^{1/2}	<i>НV</i> , ГПа
«Идеал», композит алмаз— карбид кремния	3,40	720	15,0	420	4,7	63

Таблица. Механические	свойства	реакционно-спеченного	материала	«Идеал»
		1 · ·	'	

Примечание. ρ – плотность; *E* – модуль упругости; υ – скорость распространения звука в материале; σ_{изг} предел прочности при трехточечном изгибе; *K*_{1C} – коэффициент трещиностойкости; *HV* – твердость по Виккерсу

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (№ 20-13-00054).

- 1. Turing A. The chemical basis of morphogenesis // Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B. 1952. V. 237. № 641. P. 37-72.
- Shimono M., Kume S. HIP-Sintered Composites of C (Diamond)/SiC // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 87. № 4. – P. 752-755.
- 3. He Z., Katsui H., Goto T. High-hardness diamond composite consolidated by spark plasma sintering // J. Am. Chem. Soc. 2016. V. 99. № 6. P. 1862-1865.
- 4. Nauyoks S., Wieligor M., Zerda T.W., Balogh L., Ungar T., Stephens P. Stress and dislocations in diamond–SiC composites sintered at high pressure, high temperature conditions // Composites Part A: Applied Science and Manufacturing. 2009. V. 40. № 5. P. 566-572.
- 5. Shevchenko V.Ya., Koval'chuk M.V., Oryshchenko A.S. Synthesis of a new class of materials with a regular (periodic) interconnected microstructure // Glass Phys. Chem. 2019. V. 45. № 6. P. 412-418.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СТАЛЬНОЙ ПРЕГРАДЫ ПОСЛЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЧАСТИЦАМИ ВОЛЬФРАМА И КАРБИДА ТИТАНА INVESTIGATION OF PROPERTIES OF THE STEEL TARGET AFTER HIGH-SPEED IMPACT TO TUNGSTEN AND TITANIUM CARBIDE PARTICLES.

Петров Е.В., Трофимов В.С., Серопян С.А. Petrov E.V., Trofimov V.S., Seropyan S.A.

Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, e-mail petrov@ism.ac.ru

Обработка материалов высокоэнергетическими методами, связанные с использованием энергии взрывчатых веществ, занимают особое место среди таких способов и являются перспективной областью технологий по созданию материалов с новыми свойствами. Спецификой ударно-волнового воздействия является достижение высоких давлений за короткий промежуток времени, в результате чего основными явлениями, сопровождающие воздействие ударных волн на металлические материалы являются изменение микроструктуры и механических свойств металлов. При правильном выборе параметров нагружения ударными волнами увеличиваются поверхностная твердость, изностойкость и прочность деталей из различных сталей, алюминиевых и титановых сплавов и других металлических материалов [1].

К одну из таких методов относится метод обработки металлов потоком высокоскоростных дискретных частиц, разогнанных энергией взрыва в режиме сверхглубокого проникания частиц. При использовании энергии взрыва развиваются высокие импульсные нагрузки и в зависимости от скорости, температуры, свойств частиц порошков и исследуемой преграды происходит образование покрытия, внедрение в поверхностный слой, упрочнение поверхностного слоя, изменение свойств в объеме обрабатываемой преграды. Структурные изменения в металлических материалах и сплавах, после высокоскоростной обработки потоком порошковых частиц, складываются из действия ударных волн при соударении с поверхностью преграды и воздействия частиц порошка с поверхностным слоем преграды [2-4]. Ударно-волновое нагружение и воздействие частиц порошков обеспечивают изменение физико-механических свойств, как поверхностного слоя, так и всего объема обрабатываемого материала образца.

В данной работе проводятся исследование свойств преграды из инструментальной стали У8 после высокоскоростного соударения с потоком частиц вольфрама с размером частиц 8—15 мкм и карбида титана, с размером частиц 40-60 мкм.

Схема проведения эксперимента была следующей: цилиндрический образец преграды (диаметром 24 мм и высотой 30 мм) помещался в направляющий канал из плексиглаза (диаметром 25 мм и высотой 100 мм), сверху которого располагалось фиксирующее кольцо (также из плексиглаза) с порошком насыпной плотностью массой 5 г. На кольцо устанавливалась пластина-отсекатель и сверху заряд взрывчатого вещества гексогена. Между частицами порошка и зарядом взрывчатого вещества имелся воздушная полость, наличие которой позволяет кроме плоского фронта обеспечить длительное нагружение частиц порошка ударной волной прямоугольного профиля, сообщающий частицам необходимый импульс [5].

При детонации ударная волна и продукты детонации взрывчатого вещества разгоняли порошок и вместе с ним воздействовали на исследуемый образец. Во всех экспериментах постоянными были масса, тип взрывчатого вещества и схема обработки. После высокоскоростной обработки полученные образцы разрезались по оси вдоль направления нагружения потоком частиц и изготовлялись шлифы для металлографического исследования.

При соударении высокоскоростного потока частиц с преградой наибольшая часть частиц остается в приповерхностной зоне, формируя неравномерные по толщине покрытия, которые представлены на рисунке 1.



Рис.1 Структура поверхностного слоя стали У8 после соударения с порошком а) вольфрама; б) карбида титана.

Покрытие, полученное после соударения с порошком вольфрама (рис. 1а), имеет толщину от 10 до 50 мкм по ширине образца и в его объеме наблюдаются микропоры и нерасплавленные частицы вольфрама, размер которых меньше по сравнению с исходным. В работе [6] приведен оценочный расчет температуры нагрева частиц порошка вольфрама при высокоскоростном соударении с преградой, который показал, что частицы не достигают температуры плавления и воздействуют на преграду в нерасплавленном состоянии. Покрытие, полученное после соударения с порошком карбида титана (рис. 16), получается волнообразным, и толщина покрытия варьируется от 10 до 30 мкм. Покрытие так же, как и покрытие из частиц вольфрама, содержит микропоры. Из рисунка 1 видно, что на образование покрытия на поверхности преграды имеет влияние физические свойства метаемых порошков.

Исследование распределения микротвердости по глубине образцов после высокоскоростного соударения с частицами порошков вольфрама и карбида титана приведены на рисунке 2.



Рис.2 Распределение микротвердости по глубине стали У8, после соударения с частицами порошков.

Микротвердость максимально увеличивается в приповерхностном слое на глубине 2–6 мм по сравнению с исходной микротвердостью преграды. Затем значения микротвердости снижаются по мере удаления от поверхности и на глубине 20 мм значения микротвердости составляют порядка 210 HV, как у исходной стали У8. Такое распределение микротвердости по глубине преграды характеризует уменьшение воздействия ударной волны, продуктов детонации и частиц порошков на свойства исследуемого материала. Результаты измерения микротвердости в приповерхностном слое преграды после высокоскоростного воздействия потока исследуемых частиц представлены в таблице 1.

	Твердость по Виккерсу (HV)						
	2 мм 4 мм 6 мм 8 мм						
TiC	345-350 ↑66%	270-275 ↑30%	340-345 ↑64%	255-260 ↑22%			
W	295-300 ↑41%	320-325 ↑53%	260-265 ↑25%	285-290 ↑37%			
сталь У8	205-210						

Таблица 1. Значения микротвердости по глубине пргерады

Максимальное упрочнение поверхностного слоя преграды после соударение с потоком частиц карбида титана происходит на глубине 2 мм и увеличивается на 66 % по сравнению с микротвердостью исходной преграды. Максимальное упрочнение поверхностного слоя преграды после соударения с потоком частицами вольфрама происходит на глубине 4 мм и увеличивается на 53 %.

Таким образом можно сделать вывод, что с использованием порошков с разной плотностью и размеров на одинаковых образцах, характер образования покрытия и упрочнение по глубине существенно отличается.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-08-00553.

- 1. Андреев С.Г., Бабкин А.В., Баум Ф.А., Имховик Н.А., Кобылкин И.Ф. и др., Физика взрыва // Под ред. Л.П. Орленко. Т. 2. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002, 656 с.
- 2. Ушеренко С.М, Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов // Монография. Минск: НИИ импульсных процессов, 1998, 210 с.
- Зельдович В.И., Фролова Н.Ю., Хомская И.В., Хейфец А.Э., Ушеренко С.М., Дыбов О.А., Структурные изменения в железоникелевых сплавах, вызванные действием высокоскоростного потока порошковых частиц. І. Эффекты ударноволнового нагружения // Физика металлов и металловедение, 2001, том 91. № 6. С. 72-79.
- Зельдович В.И., Хомская И.В., Фролова Н.Ю., Хейфец А.Э., Ушеренко С.М., Дыбов О.А., Структурные изменения в железоникелевых сплавах, вызванные действием высокоскоростного потока порошковых частиц. II. Эффекты сверхглубокого прникания // Физика металлов и металловедение, 2002, том 93. № 5. С. 86-94.
- 5. Кирсанов Р.Г., Кривченко А.Л., Петров Е.В., Исаев Д.В., Изменения структуры инструментальных сталей при обработке потоком частиц вольфрама // Физика и химия обработки материалов, 2008, № 6. С. 46-50.
- 6. Петров Е.В., Трофимов В.С., Оценка температуры нагрева частиц при высокоскоростном соударении с преградой // Деформация и разрушение материалов, 2018, № 3. С. 38-41.

ДИСПЕРСНОУПРОЧНЕННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ СИСТЕМЫ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ DISPERSED CERAMIC COMPOSITES IN TETRAGONAL ZIRCONIA - ALUMINA SYSTEMS

Подзорова Л.И., Кутузова В.Е., Ильичева А.А., Пенькова О.И., Сиротинкин В.П., Антонова О.С., Баикин А.С. Podzorova L.I., Kutuzova V.E., Il'icheva A.A., Pen'kova O.I., Sirotinkin V.P., Antonova O.C., Baikin A.C. *Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Iudpodzorova@gmail.com*

Оксиды алюминия и циркония, обладающие высокой тугоплавкостью и химической стойкостью, имеют большое значение в качестве матриц композиционных керамических материалов. Несмотря на изучение данных керамик уже более 40 лет, сохраняется интерес исследователей к разработке и усовершенствованию композитов в данной системе [1-3].

Известно, что к недостаткам оксидных материалов относится высокая хрупкость, низкие деформируемость и устойчивость к термомеханическим нагрузкам. Одним из вариантов повышения прочности и устойчивости к хрупкому разрушению является включение в состав композитов диоксида циркония в виде тетрагонального твердого раствора [TZP], обладающего высокой трещиностойкостью, обусловленной особенностями полиморфных переходов.

Армирование микроструктуры композитов волокнами или дискретными частицами (муллита, оксидов кремния, карбида и нитрида кремния, графита) также позволяет в значительной степени устранить перечисленные недостатки.

Перспективным направлением создания оксидных композитных материалов с высокими механическими характеристиками является армирование составов «in situ» дисперсноупрочняющими частицами, например, путем формирования в процессе спекания гексаалюминатов (Ca,Sr,La), кристаллизующихся в длиннопризматической или иглоподобной форме [4-6].

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния фаз гексаалюминатов кальция, кристаллизующихся in situ в процессе спекания композитов с матрицами [3Yb - TZP], [12Ce- TZP] и корунда, на формирование их микроструктуры и механические свойства.

В исследовании использовались методы низко температурной адсорбции азота, дифференциальной сканирующей калориметрии, дифрактометрии, электронной микроскопии, энергодисперсионной спектрометрии. Предел прочности при изгибе устанавливали методом трехточечного изгиба, трещиностойкость К_{1с} определяли, используя метод предварительно нанесенных надрезов.

Исходные порошки получали гидролизным золь-гель синтезом соответствующих гидрогелей. Осаждение компонентов проводили из растворов (1 M) солей ZrOCI₂, AI(NO₃)₃, Ce(NO₃)₃, Yb(NO₃)₃, Ca (NO₃)₂ [7]. Гелеобразные осадки высушивали, а затем ксерогели, полученные после сушки при температуре 180°C, термообрабатывали при температуре 950°C. Образцы порошков и композитов обозначали по входящим катионам: ZrYbAI; ZrYbAICa; ZrCeAI; ZrCeAICa.

Порошки компактировали методом полусухого прессования на гидравлическом прессе (50 т) при удельном давлении 200 МПа. Спекание компактов порошков проводили в режиме непрерывного нагрева в воздушной среде при изотермической выдержке при температуре 1600 С. Относительную плотность и пористость композитов определяли по методу гидростатического взвешивания (Архимеда).

Синтезированные порошки имели удельную поверхность не ниже 20 м ²/г, что соответствует размерам индивидуальных частиц не ниже 60 нм.

По данным ДСК процессы фазообразования в исследуемых ксерогелях завершаются после термообработки ксерогелей при температуре 1400°С. Основной преобладающей кристаллической фазой

порошков являются твердые растворы на основе ZrO_2 тетрагональной структуры. Это обусловлено тем, что массовые коэффициенты поглощения оксидов алюминия и циркония существенно различаются [8], ввиду этого интенсивность рефлексов алюминийсодержащих фаз невысоки. Поэтому для их выявления проводили детальный анализ дифрактограмм ZrYbAI; ZrYbAICa; ZrCeAI; ZrCeAICa в области углов, сответствующих 100% отражениям искомых фаз корунда и гексаалюминатов, соответственно, при углах $2\Theta = 43,0 - 43,5^{\circ}$ и $2\Theta = 34,0 - 36,5^{\circ}$. Благодаря такому анализу в порошках, термообработанных при температуре 1400°C, и на поверхности композитов подтверждено наличие фаз корунда и гексаалюминатов.

Анализ СЭМ-изображений поверхности композитов, полученных после спекания при конечной температуре 1600°С, показал присутствие в микроструктуре ZrYbAI и ZrCeAI двух типов зерен, отвечающих фазам корунда и твердого раствора на основе ZrO₂ тетрагональной структуры, а в ZrYbAICa и ZrCeAICa микроструктура дополняется третьим типом зерен: удлиненного призматического морфологического типа, которые отвечают гексаалюминату кальция.



Рис. 1 СЭМ-изображения поверхности композитов a) ZrCeAI б) ZrCeAICa



Рис. 2 СЭМ-изображения поверхности композитов а) ZrYbAI б) ZrYbAICa

По результатам энергодисперсионного анализа установлено, что в исследованных композитах химический состав длиннопризматических зерен различен. В композитах с матрицей [ЗYb - TZP], включающих оксид кальция, длиннопризматические зерна соответствуют фазе гексаалюмината кальция, а в композитах с матрицей [12Ce-TZP] - сложным гексаалюминатам кальция-церия (CaCe) AI₁₂O₁₉ [5,7].

Достигнутая плотность спеченного состояния, а также размеры и морфология зерён микроструктуры композитов являются основными факторами определяющими механические параметры керамических материалов. Результаты представлены в таблице 1.

Образец	Относительная плотность, %	Напряжение при изгибе, МПа	Трещиностойкость, К₁с, МПа ∙м ^у ²	Твердость по Викерсу (HV), ГПа
ZrYbAl	99,0 800		10,0	12,4
ZrYbAICa	98,5	700	8,5	12,2
ZrCeAI	99,0	600	10	8,3
ZrCeAICa	99,5	1000	12,5	8,0
Δ	0,1	±50	±0,5	±0,5

Таблица 1 Прочностные характеристики композитов

Более высокие значения прочности в композите ZrCeAICa (прочность при статическом изгибе до 1000 МПа, трещиностойкость К_{1c} до 12, 5 МПа · м^{1/2}) обуславливаются высокой плотностью, отсутствием открытой пористости и присутствием фаз твердого раствора на основе ZrO₂ тетрагональной структуры [12Ce-TZP] и сложного гексаалюмината (CaCe)AI₁₂O₁₉.

Работа выполнена согласно госзаданию № 075-00947-20-00

- 1. Zhang, F.; Li, L.F.; Wang, E.Z. Effect of micro-alumina content on mechanical properties of Al2O3/3Y-TZP composites. //Ceram. Int., 2015, V. 41. P. 12417–12425.
- 2. Malka I. E., Danelska A., Kimmel G. The influence of Al2O3 content on ZrO2-Al2O3 nanocomposite formation—the comparison between sol-gel and microwave hydrothermal methods //Materials Today: Proceedings, 2016, T. 3. № 8. P. 2713-2724.
- 3. Chevalier J., Liens A., Revero H., Zhan F. et al. Fourty years after the promise of «ceramic steel?»: zirconia based composites with a metal like mechanical behavior //Amer. Ceram. Soc., 2019, V.103. №3. P.1482-1533.
- 4. Naga S. M, Elshaer M., Awaad M., Amer A.A. Strontium hexaaluminate ZTA composites: Preparation and characterization// Mater.Chem. & Phys., 2019, V. 232. P. 23-27.
- 5. Подзорова Л.И, Ильичёва А.А., Пенькова О.И., Аладьев Н.А. и др. Дисперсное упрочнение композитов системы AI₂O₃ [T ZrO₂]// Стекло и керам., 2017, №6. С.16-20.
- 6. Дудкин Б. Н., Бугаева А. Ю., Зайнуллин Г. Г., Филиппов В. Н. Композиционная керамика корунд/гексаалюминат лантана/алюмооксидное нановолокно // Неорг. Матер. 2010. том 46, № 4, С. 508-512.
- 7. Подзорова Л. И., Сиротинкин В. П., Ильичева А. А. и др.. Термофазообразование нанопорошков AI₂O₃ ZrO₂ CeO₂, модифицированных катионами кальция// Неорган. материалы. 2018. Т.54. №5. С.475-481.
- 8. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов// М.: Госизд.физ.мат.лит. 1961. С. 782.

ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА ЗЕРНОГРАНИЧНОЙ ДИФФУЗИИ АЗОТА В МНОГОСЛОЙНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ ПУТЕМ ПОСТРОЕНИЯ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ASSESSMENT OF THE COEFFICIENT OF GRAIN-BORDER NITROGEN DIFFUSION IN MULTILAYERED METAL MATERIALS BY CONSTRUCTION OF A MATHEMATICAL MODEL

Поликевич К. Б.¹, Плохих А. И.¹, Петелин А.Л.² Polikevich K. B., Plokhikn A. I., Petelin A. L. ¹*Россия, МГТУ им. Н. Э. Баумана, polikevich@bmstu.ru*

² Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Границы зерен, как известно, представляют собой разупорядоченные поверхностные дефекты, толщина которых не превышает нескольких межатомных расстояний (около 1 нм). Границы окружены более совершенными кристаллами, поэтому в общем случае зернограничная диффузия протекает значительно легче, чем объемная. Вследствие большей структурной проницаемости границ энергия активации диффузии по границам зерен, как правило, существенно меньше, чем в объеме, а перенос атомов происходит в разы быстрее. Межфазные границы, как и границы зерен, также служат источником быстрого массопереноса [1]. Следует учесть, что гетеродиффузия в многокомпонентных сплавах более сложна из-за эффектов сегрегации на границе.

Знание процессов зернограничной диффузии очень важно для количественного описания и понимания процессов химико-термической обработки. Также, зная, что диффузионная активность зависит от ориентации зерен, зернограничная диффузия может служить хорошим иснтрументов для определения структуры и свойств межфазных границ [2].

Существует большое количество аналитических моделей для описания зернограничной диффузии. Одна из них — это схема, состоящая из идеальных равноотстоящих идеальных границ. Такая схема описывает образцы с прямоугольными ориентированными столбчатыми зернами (рис. 1).



Рис. 1 Схема аналитической модели с параллельными границами для изучения зернограничной диффузии.

Многослойные материалы обладают структурой, схожей с представленной аналитической моделью (рис. 2) [3], поэтому переспективным для определения коэффициента зернограничной диффузии в данных образцах может оказаться применение модели Фишера с опережающим движением диффузанта по межфазной границе с последующим оттоком в слой.



Рис. 2 Микроструктура многослойного материала, состоящего из попеременно чередующихся слоев сталей 08Х18Н10 и

У8

Многослойные металлические материалы получают путем горячей пакетной прокатки. Технологический процесс заключается в сборке первоначального пакета из листов сталей А и Б, после чего пакет компактируется, вакуумируется и производится горячая прокатка при температуре 1000 °C. Далее полученная листовая заготовка режется на карточки, которые снова собираются в пакет и подвергаются прокатке. Цикл повторяется N раз до получения необходимых структурных параметров заготовки. Так, возможно получить заготовки с сотнями и тысячами слоев различных размеров.

Одним из основных условий для подбора исходных сталей, входящих в композицию, является наличие различного кристаллографического строения сталей при температуре прокатки (например, ОЦК и ГЦК решетки), для сохранения слоистой структуры [4,5]. Поэтому существует достаточно большой ряд сталей, которые могут входить в композиции многослойных материалов.

В качестве объектов исследования была выбрана многослойная композиция, состоящая из попеременно чередующихся сталей 08Х18Н10 аустенитного класса и сталь 08кп. Количество слоев в заготовке составляет 100 шт. (по 50 шт. каждой марки), толщина каждого 100 мкм, толщина заготовки 10 мм.

Диффузионное насыщение проводилось среде аммиака. Азот проникает из атмосферы при диффузионном отжиге при температуре 540 °C в течение 45 часов.

Исследования образцов после диффузионной обработки проводилось с помощью светового микрокопа OLYMPUS GX41, вырезанных перпендикулярно направлению прокатки и вдоль направления диффузионного потока, и с помощью сканирующего электронного микроскопа VEGATS5130 в режиме вторичных электронов при ускоряющем напряжении от 5 до 20 кВ.

Микроструктура данной композиции представлена на рис. 3. Исследование микроструктуры показывает, что фронт азота с опережением двигается по межслойным границам с последующим оттоком в слои стали 08X18H10, в то время как в слоях стали 08кп изоконцентрационного контура не наблюдается. Это связано с тем, что максимальная растворимость азота в феррите составляет 0,1 %.

Секция I: Конструкционные материалы



Рис. 3 Микроструктура многослойного материала, состоящего из попеременно чередующихся слоев сталей 08X18H10+08кп после азотирования

В слоях наблюдается объемная диффузия, которая сопровождается образованием нитридов типа Fe2N, что подтверждают результаты электронной микроскопии (рис. 4). В результате сформированная нитридная корка тормозит дальейшее проникновение диффузанта в слой.



Спектр	N	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Итог
Спектр 1	0.00	0.48	2.52	0.56	95.79	0.65	100.00
Спектр 2	0.00	0.37	14.71	1.50	74.99	8.44	100.00
Спектр 3	11.40	0.00	0.25	0.31	87.59	0.45	100.00
Спектр 4	6.05	0.39	18.27	1.36	66.18	7.74	100.00
Спектр 5	0.00	0.00	0.00	1.19	98.58	0.23	100.00

Рис. 4 Результаты электронной микроскопии

В слоях стали 08X18H10 наблюдается клинообразный изоконцентрационный контур, благодаря которому возможно оценить коэффициент зернограничной диффузии, используя контурный угол.



Рис. 5 Изокенцентрационный контур в слоях стали О8кп

В соответствии с приближенным решением Фишера для диффузии из источника с постоянной концентрацией контурный угол Θ , связан соотношением:

ctg
$$\Theta = -\frac{L}{\sqrt{\Pi \cdot D\gamma \cdot t}}$$
 (1),

где L- Фишеровская длина (путь диффузии), D_v- коэффициент объемной диффузии, t — время отжига Определим коэффициент объемной диффузии для стали 08X18H10:

$$D\gamma = D_0 \cdot \exp(-E/RT) = 4.6 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-\frac{108474}{8.31 \cdot 813})$$
$$D\gamma = 4.6 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-16.05) = 4.6 \cdot 10^{-5} \cdot 1.07 \cdot 10^{-7}$$
$$D\gamma = 4.922 \cdot 10^{-12} = 0.492 \cdot 10^{-13} \frac{M^2}{c}$$

Далее зная котангенс контурного угла, определим Фишеревскую длину (учитывая, что t = 45ч):

ctg
$$\Theta$$
 = 3,73
3,73 = $-\frac{L}{\sqrt{3,14\cdot0,492\cdot10^{-13}}}$ 162000
L = 58,97 · 10⁻⁵ M = 0,58 MM = 580 MKM

Зная Фишеровскую длину определим коэффициент зернограничной диффузии:

$$L = \sqrt{\frac{\delta D_b \sqrt{\Pi t}}{2\sqrt{D\gamma}}} \quad (2)$$

58,97 · 10-5 = $\sqrt{\frac{\delta S D_b \sqrt{3,14 \cdot 162000}}{2\sqrt{4,922 \cdot 10^{-13}}}}$
s \delta Db = 6 · 10-16 \frac{M^3}{c}}

Учитывая ширину границы (1 нм), получаем коэффициент зернограничной диффузии равным sD_b=6 · 10⁻⁷ $\frac{M^2}{c}$, где s – коэффициент сегрегации

- 1. Диффузия по границам зерен и фаз/ И.Каур, В.Густ; под ред. Д-ра физ.-мат. Наук Л.С. Швиндлермана Москва: Машиностроение, 1991.-445 с.
- 2. Диффузия в металлах/Б.С. Бокштейн Москва: Металлургия, 1978.-247 с.
- 3. Колесников А.Г., Плохих А.И., Шинкарев А.С., Миронова М.О. Прокатка стального многослойного материала//Заготовительные производства в машиностроении. 2013. №8. С. 39 43
- 4. Колесников А.Г., Плохих А.И. Конструкционные металлические материалы с субмикро- и наноразмерной структурой//Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2010. С. 44 51
- 5. Plokhikh, A. I. (2013). On the possibility of using multilayer metal materials for machine parts hardened by thermochemical treatment. *Izvestia of the Volgograd State Technical University*, (6), 13-17.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ NI НА ПОКАЗАТЕЛИ СВЕРХПЛАСТИЧНОСТИ СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-ZN-MG-ZR-SC THE INFLUENCE OF NI ADDITIVES ON THE SUPERPLASTIC BEHAVIOUR OF AL-ZN-MG-ZR-SC BASED ALLOY

Постникова М.H*., Яковцева О.А., Михайловская А.В. Postnikova M.N., Yakovtseva O.A., Mikhaylovskaya A.V.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», *sitkina.m@misis.ru

В последнее время процесс сверхпластической формовки (СПФ) приобретает все больший интерес для производства деталей сложной геометрической формы, потребность в которых возникает в авиационной, космической, автомобильной и других отраслях промышленности. Однако, основным сдерживающим фактором эффективного применения операции СПФ, являются низкие скорости формовки, реализуемые, например, в высокопрочных сплавах 7000 серии. В частности, сплав 7475 проявляет сверхпластичность при скоростях около 10⁻⁴ с⁻¹ [1] и требует высоких степеней деформации и дополнительных отжигов при получении листа. Помимо низких скоростей сверхпластической деформации, сплав 7475 характеризуется большой объемной долей пор [2-3], что негативно сказывается на механических свойствах конечного изделия. Таким образом, актуальным остается вопрос о разработке новых алюминиевых сплавов, способных к большим относительным удлинениям при скоростях деформации порядка 10⁻²-10⁻¹ с⁻¹ и малым развитием пористости в процессе сверхпластической деформации.

Высокопрочные сплавы системы AI — Zn — Mg привлекательны в качестве материалов для сверхпластической формовки в условиях высоких скоростей [4-6]. Эффект сверхпластичности, как правило, наблюдается в материалах со стабильной ультрамелкозернистой структурой, которую возможно получить, оптимизировав состав сплавов или при применении специальной термомеханической обработки. Формирование стабильной микрозеренной структуры возможно при содержании в сплавах переходных элементов, к примеру, Sc и/или Zr, обеспечивающих образование когерентных дисперсных частиц L1₂-типа AI₃Sc, AI₃(Sc,Zr) [7]. Такие частицы сдерживают рост зерна в процессе деформации, обеспечивая его стабильность при повышенных температурах. Однако добавка Sc и/или Zr сдерживает протекание процесса рекристаллизации за счет чего невозможно получить большие удлинения.

Целью работы является определение влияния добавки Ni на сверхпластическое поведение сплава AI — Zn — Mg— Zr — Sc, так как при легировании Ni образуются крупные частицы фазы AI₃Ni, которые являются местами предпочтительного зарождения зерен при рекристаллизации, что должно положительно влиять на возможность получения больших удлинений.

В качестве объектов исследования были выбраны следующие составы сплавов: AI – 4Zn – 4Mg – 0,2Zr – 0,1Sc (1) и AI – 4Zn – 4Mg – 3,6Ni – 0,2Zr – 0,1Sc (2). Сплав (1) легировали элементами, образующими наноразмерные дисперсоиды AI₃(Sc,Zr). В то время как сплав (2) характеризуется бимодальной структурой с разным типом частиц: крупных частиц фазы эвтектического происхождения AI₃Ni и мелких AI₃(Sc,Zr).

Плавку исследуемых сплавов проводили в лабораторной электрической печи сопротивления. Слитки размерами 100×40×20 мм³ получали литьем в медную водоохлаждаемую изложницу. Микроструктура сплавов в литом состоянии представлена твердым раствором алюминия и неравновесной фазой T(Al₂Mg₃Zn₃), в сплаве (2) дополнительно присутствует Al₃Ni (рисунок 1 а-б).

Термомеханическая обработка полученных слитков включала в себя три этапа. Первым этапом служил гомогенизационный отжиг, необходимый для получения дисперсных Al₃(Sc, Zr) и для полного растворения выделений неравновесной фазы T(Al₂Mg₃Zn₃), а также для фрагментации и сфероидизации крупных частиц эвтектического происхождения Al₃Ni (рисунок 1 в-г). Для полноты прохождения вышеперечисленных процессов гомогенизацию проводили в три этапа с повышением температуры.



Рис. 1 Структура сплавов 1 и 2 в литом состоянии (а и б) и после трехступенчатого гомогенизационного отжига (в и г).

Во втором этапе слитки, толщиной 20 мм, подвергали горячей деформации на двухвалковом лабораторном стане до толщины 3 мм. Выбранная температура горячей прокатки составляла 420 °C. Конечную толщину листов 1 мм получали на третьем этапе холодной прокаткой. Показатели сверхпластичности (напряжение течения, показатель скоростной чувствительности напряжения m и относительное удлинение) определяли при постоянной скорости деформации на универсальной испытательной машине, оснащенной печью и траверсой, управляемой компьютером. Для растяжения использовали стандартные образцы с размером рабочей части 14×6 мм, вырезанные вдоль направления прокатки из холоднокатаных листов.

Проводили испытания с постоянными скоростями деформации в интервале температур 400-520 °C со скоростями 0.0001-0.1/с, увеличивая скорость в 2 раза при каждом испытании. Напряжение течение в сплаве (2) практически в два раза меньше, чем в сплаве (1). По результатам испытаний рассчитан показатель скоростной чувствительности *m* [8]. Показатель *m* в сплаве (1) около 0.4 в интервале скоростей 0.0005-0.004/с, а в сплаве (2) показатель m выше 0.5 в интервале 0.001-0.1/с. Максимальное значение показателя скоростной чувствительности достигается при скорости 0.002/с в сплаве (1) и m равен 0.54 в сплаве (2), в связи с чем для сравнения сверхпластичных свойств сплавов выбрана эта скорость деформации. При испытаниях с постоянной скоростью деформации 0.002/с при температурах 400-420 °C удлинения сплава (1) не превышают 150%, что не позволяет говорить о сверхпластичности. На рисунке 2 представлены кривые зависимости напряжения от удлинения при скорости деформации 0.002/с в интервале температур 440-520 °C.

Максимальное удлинение достигается в обоих сплавах при температуре 440 °С, которая и была выбрана для дальнейшего сравнения сверхпластичного поведения двух сплавов. В процессе сверхпластической деформации со скоростью 0.002 с⁻¹ при температуре 440 °С сплав (1) демонстрирует относительные удлинения до 250 % (рисунок 2а). В то время как в сплаве (2) удлинения достигли более 800 % (рисунок 2б).



Рис.2 Кривые деформации сплавов AI — 4Zn — 4Mg — 0,2Zr — 0,1Sc (a), AI — 4Zn — 4Mg — 3,6Ni — 0,2Zr — 0,1Sc (б) со скоростью 0.002 с¹ в интервале температур 440-520 °C

Проанализирована микроструктура сплавов до и после деформации. Перед деформацией оба сплава имеют схожую волокнистую структуру после отжига при 440 °C в течение 20 минут со средним поперечным размером волокон около 4 мкм в сплаве (1) и около 2 мкм в сплаве (2). В процессе сверхпластической деформации в сплаве (2) проходит рекристаллизация и уже к 100% деформации микрозеренная структура состоит из равноосных зерен со средним размером не более 2 мкм, то время как сплав (1) сохраняет частично нерекристаллизованную структуру вплоть до разрушения. Анализ дислокационной структуры исследуемых сплавов проводили: до деформации, после деформации до 100% и после разрушения образцов (рисунок 3). В сплавах формируются дисперсные выделения L1₂ фазы (Al₃(Zr,Sc)), которые когерентны матрице до и остаются когерентными после деформации. При увеличении степени деформации размер частиц немного увеличивается с 17 до 24 нм, частицы не затрудняют скольжение дислокаций. В сплаве с Ni (2) наблюдаются скопления дислокаций в виде стенок, образовавшихся в результате торможения дислокаций крупными частицами Al₃Ni, размером 0,8 мкм (рисунок 3г-е).

В результате работы определено, что добавка никеля не влияет на оптимальную температуру деформации, однако смещает показатель скоростной чувствительности m в сторону высоких скоростей и позволяет получить более чем в три раза большие удлинения.

Возможность высокоскоростной сверхпластичности достигается из-за протекания процессов рекристаллизации благодаря добавке никеля, которая не проходит так интенсивно в сплаве (1).

Работа по получению, исследованию и анализу эволюции микроструктуры сплавов выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 19-79-00353. Термомеханическая обработка сплавов выполнена при поддержке гранта К2-2020-006.


Рис.3 Дислокационная структура сплавов AI — 4Zn — 4Mg — 0,2Zr — 0,1Sc (а-в) и AI — 4Zn — 4Mg — 3,6Ni — 0,2Zr — 0,1Sc (ге) при разных степенях сверхпластической деформации со скоростью 2×10³ с¹ при температуре 440 °C

- Buschow K. H. J., Cahn R. W., Flemings M. C., Ilschner B., Kramer E. J., Mahajan S., Encyclopedia of Materials: Science and Technology (Second Edition), Chapter: W. Koehler, B. Plege, and K. F. Sahm, Metal Forming: Specialized Procedures for the Aircraft Industry // Elsevier, Oxford, 2001, P. 5230-5246.
- 2. Mikhaylovskaya A.V., Yakovtseva O.A., Sitkina M.N., Kotov A.D., Irzhak A.V., Krymskiy S.V., Portnoy V.K., Comparison between superplastic deformation mechanisms at primary and steady stages of the fine grain AA7475 aluminium alloy // Materials Science & Engineering, 2018, V. 718. P. 277–286.
- 3. Chen C.L., Tan M.J., Cavity growth and filament formation of superplastically deformed AI 7475 Alloy // Materials Science and Engineering, 2001, A298. 2001. P. 235–244.
- Mikhaylovskaya A. V., Yakovtseva O.A., Cheverikin V. V., Kotov A.D., Portnoy V.K., Superplastic behaviour of AI-Mg-Zn-Zr-Sc-based alloys at high strain rates // Materials Science and Engineering, 2016, A. 659. P.225–233.
- 5. Kotov A.D., Mikhaylovskaya A. V., Borisov A.A., Yakovtseva O.A., Portnoy V.K., High strain- rate superplasticity of the Al–Zn–Mg–Cu alloys with Fe and Ni additions // Physics of Metals and Metallography, 2017, 118. P. 913–921.
- 6. Yakovtseva O.A., Kotov A.D., Sitkina M.N., Irzhak A. V., Mikhaylovskaya A. V., Mechanisms of Superplastic High-Rate Deformation in the Al–Mg–Zn–Fe–Ni–Zr–Sc Alloy // Physics of Metals and Metallography, 2019, P. 1014–1020.
- 7. Liang Zou, Qing-Iin Pan, Yun-bin He, Chang-zhen Wang, Effect of minor Sc and Zr addition on microstructures and mechanical properties of AI-Zn-Mg-Cu alloys // Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2006, №10. P. 340-344.
- 8. Новиков И. И., Портной В. К., Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном // Металлургия, 1981, С. 168.

СВЕРХПЛАСТИЧНОСТЬ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ TI-AL-MO-V С РАЗНЫМИ ДОБАВКАМИ В-СТАБИЛИЗАТОРОВ SUPERPLASTICITY OF TI-AL-MO-V BASED ALLOYS WITH DIFFERENT B-STABILIZERS

Постникова М.Н¹., Котов А.Д., Мослех А.О., Михайловская А.В. Postnikova M.N., Kotov A.D., Mosleh A.O., Mikhaylovskaya A.V. *Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», sitkina.m@misis.ru*

Деформируемые титановые сплавы являются востребованными конструкционными материалами для сверхпластической формовки изделий в различных отраслях промышленности. Однако наилучшие показатели сверхпластичности наблюдаются у титановых сплавов с микродуплексной (двухфазной) структурой, в которой в равновесии находятся α и β фазы. Каждая из фаз характеризуется своей кристаллической решеткой и химическим составом, отличным от другой, что позволяет формировать стабильную мелкозернистую структуру в процессе сверхпластической деформации. Сверхпластическую формовку двухфазных титановых сплавов проводят в двухфазной (α+β) области (при температурах до 900 °C), где показатели сверхпластичности максимальны. Такие высокие температуры формовки снижают ее эффективность из-за перегрева штампов и их преждевременного износа, окисления поверхности изделий и заготовок.

Снижение температуры сверхпластической деформации, а также температуры β-трансуса титановых сплавов (α+β) структурного типа является актуальной задачей. Возможным ее решением является изменение химического состава базовых сплавов путем легирования элементами, стабилизирующими область существования β фазы и имеющими высокий коэффициент диффузии в β-фазе: Fe, Ni, Co [1-2]. Вторым способом является легирование элементами, способствующими получению мелкозернистой структуры перед началом сверхпластической деформации [3]. Малые добавки бора (менее 1%) сдерживают рост зерен, а бориды титана ТіВ измельчают структуру в процессе кристаллизации [4]. Для разработки новых двухфазных титановых сплавов, проявляющих низкотемпературную сверхпластичность, необходимо выявить закономерности влияния β-стабилизаторов и бора на температуру β-трансуса и на микроструктурные параметры. С этой целью были выбраны составы 9 сплавов системы сплава Ti–AI–Mo–V с разным содержанием Fe, Ni, Co и Nb. Исследование тенденции влияния β-стабилизаторов проводили относительно сплава стандартного состава BT14 (№1), который является одним из классических для сверхпластической формовки сплавов. Состав исследуемых сплавов представлен в таблице.

	Уничноский состав
N- CINIABA	лимический состав
1	Ti – 4AI – 3Mo – 1V (BT14)
2	Ti – 4AI – 3Mo – 1V – 1Fe – 0,1B
3	Ti — 4AI — 3Mo — 1V — 1Ni — 0,1B
4	Ti – 4AI – 3Mo – 1V – 1Fe – 1Ni – 0,1B
5	Ti — 4AI — 3Mo — 1V — 2Fe — 0,1B
6	Ti – 4AI – 3Mo – 1V – 2Ni – 0,1B
7	Ti – 4AI – 3Mo – 1V – 2Co – 0,1B
8	Ti – 4AI – 3Mo – 1V – 1Nb – 0,1B
9	Ti – 4AI – 3Mo – 1V – 1Nb – 2Ni – 0,1B
10	Ti – 4AI – 3Mo – 1V – 1Nb – 2Co – 0,1B

Таблица Т. Состав исследуемых сплаво	Таблица	1. Состав	исследуемых	сплавов
--------------------------------------	---------	-----------	-------------	---------

Процесс получения образцов для микроструктурных исследований и для проведения испытаний на сверхпластичность включал в себя следующие стадии. Слитки, полученные методом аргонодуговой плавкой в лабораторной вакуумной печи, подвергали термической и механической обработке. Режим термической обработки включал гомогенизацию, выдержку при температуре выше β-трансуса (~950 °C) и закалку в воду. Затем слитки прокатывали при температуре равенства объемных долей α и β фаз до толщины 1 мм.

Температуры фазового перехода α→β были определены по результатам предварительных термодинамических расчетов и с помощью построения политермических разрезов для каждого из выбранных сплавов в программе «Thermo-Calc», а также с использованием дифференциального термического анализа, позволяющего определить температуры фазовых переходов. Расчет температуры сверхпластической деформации, обеспечивающей наилучшие показатели сверхпластичности и соответствующей соотношению объемных долей α и β фаз ~ 50/50, проводили не только с помощью термодинамических расчетов, но и по экспериментальным данным. Для этого образцы исследуемых сплавов подвергали серии отжигов в вакуумной печи в течение 30 минут в интервале температур от 700 до 900 °С и затем закаливали в воду.

С увеличением температуры отжига в сплавах формировалась равноосная двухфазная структура, которая, как правило, характеризуется высокими показателями сверхпластичности. В сплавах с добавками βстабилизаторов формирование такой структуры наблюдалось при более низких температурах по сравнению со сплавом Ti–AI–Mo–V без дополнительного легирования. В качестве примера на рис.1 приведены микроструктуры сплава Ti–4AI–3Mo–1V–1Fe–1Ni–0,1B (а-в) и сплава Ti–4AI–3Mo–1V (г-е) после отжигов в течение 30 минут при трех температурах.



Рис. 1 Эволюция микроструктуры после отжига (30 минут) сплава Ті—4АІ—3Мо—1V—1Fe—1Ni—0,1В (4) при температурах 740 °C (а), 780 °C (б), 800 °C (в) и сплава ВТ14 (1) при температурах 740 °C (а), 780 °C (б), 870 °C

Сплав с добавками Fe и Ni (4) характеризуется близкой к равноосной зеренной структурой после отжига при 740 °C. В то время как в сплаве без добавок β-стабилизаторов (1) при этой температуре структура остается нерекристаллизованной, преобразование вытянутых зерен в глобулярные происходит только после нагрева до 870 °C. В результате диапазон температур сплавов с добавками β-стабилизаторов, соответствующий равенству двух фаз, равен 750-800 °C, что практически на 100 °C ниже по сравнению с промышленным сплавом Ti–4AI– 3Mo–1V.

Для определения параметров сверхпластичности использовали образцы с размером рабочей части 14х6х1 мм, вырезанные из прокатанных листов. Исходные образцы характеризовались мелкозернистой структурой со средним размером зерен α и β фаз около 1 мкм, полученной в результате горячей прокатки. Перед проведением испытаний на сверхпластичность образцы нагревали до температуры сверхпластической деформации и выдерживали в течение 30 минут.

Одним из условий проявления сверхпластичности является высокое значение показателя скоростной чувствительности m (более 0,5) [5]. С целью определения оптимальной скорости деформации сплавов были проведены испытания со скачковым понижением скорости в интервале 5·10⁻² - 5·10⁻⁵ с⁻¹. По результатам испытаний были построены зависимости показателя m от скорости деформации, представленные на рис. 2. Затем проводили испытания с постоянной скоростью деформации 1·10⁻³ с⁻¹, при которой наблюдаются высокие значения показателя m (рис. 2).



Рис. 2 Зависимость показателя скоростной чувствительности m от скорости деформации при температуре 700 °C.

Температура сверхпластической деформации, при которой наблюдается равенство объемных долей двух фаз, составила 700 °C. Результаты испытаний на растяжение представлены на рис. 3. Исследуемые сплавы с добавками 2 % Fe, Ni и Co (сплавы 5,6,7) демонстрировали равномерные высокие относительные удлинения, превышающие 900 %, и значения показателей скоростной чувствительности (m) (рис. 3). Сплавы с меньшими концентрациями β-стабилизаторов (сплавы 2-3) достигали удлинений до 750 %. Совместное легирование сплавом Fe и Ni (сплав 4) и Nb с Ni и Co (сплавы 9 и 10) также обеспечило высокие удлинения при напряжении течения до 50 МПа. Достижение высоких относительных удлинений в условиях пониженной температуры сверхпластической деформации может быть объяснено формированием более мелкозернистой структуры в сплавах с бором и снижением температуры β-трансуса за счет увеличения диффузионной активности β-фазы в присутствии Fe,Ni,Co и Nb.

Сплавы Ti—4AI—3Mo—1V (1) и Ti—4AI—3Mo—1V—1Nb—0,1B (8) характеризовались исходной нерекристаллизованной структурой и разупрочнением в процессе сверхпластической деформации, связанным с динамической рекристаллизацией. Поэтому удлинение сплавов не превысило 250 % (сплав 8) и 450 % (сплав 1).



Рис. 3 Кривые растяжения сплавов при сверхпластической деформации со скоростью 1.10³ с¹ при температуре 700 °С.

Таким образом, дополнительное легирование сплава Ti—4AI—3Mo—1V элементами, имеющими высокий коэффициент диффузии в β-фазе, приводит к формированию мелкозернистой структуры α и β фаз, снижению

температуры равенства объемной доли двух фаз более чем на 100 °С, и, следовательно, температуры сверхпластической деформации с 875 °С до 700 °С. Режим деформации сплавов с добавками Fe, Ni, Co, Nb и B с постоянной скоростью 1·10⁻³ с⁻¹ при температуре 700 °С обеспечил высокие относительные удлинения образцов до 1000 %.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Wert J.A., Paton N.E., Enhaced superplasticity and strenght in modified Ti-6AI-4V alloys// Metallurgical Transaction, 1983, V.14. P. 2535-2544.
- 2. Alabort E., Barba D., Shagiev M.R., Murzinova M.A. Alloys-By-Design: Application to titanium alloys for optimal superplasticity//Acta Materialia, 2019, P.275 -287.
- 3. Semiatin S.L., Fagin P.N., Betten J.F., Plastic Flow and Microstructure Evolution during Low Temperature Superplasticity of Ultrafine Ti-6AI-4V Sheet Material//Metallurgical and Materials Transactions, 2010, P.499-512
- 4. Sinha, V., Srinivasan R., Tamirisakandala S., Miracle D.B., Superplastic behavior of Ti–6AI–4V–0.1B alloy// Materials Science and Engineering, 2010, P.7–12.
- 5. Ghosh A.K., Hamilton C.H., "Influence of material parameters and microstructure on superplastic forming//Metallurgical Transactions, 1982, 13A. P.733–743.

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМОВ ПРОВОЛОЧНОЙ ЭЛЕКТРОЭРОЗИОННОЙ ОБРАБОТКИ НА ШЕРОХОВАТОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ И ПРОЧНОСТЬ ZRO2-TIN КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ИЗГОТОВЛЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

THE SURFACE ROUGHNESS AND STRENGTH OF ZRO₂/TIN CERAMIC NANOCOMPOSITES PRODUCED BY SPARK PLASMA SINTERING ACCORDING TO WIRE ELECTRICAL DISCHARGE MACHINING CUTTING REGIMES

Пристинский Ю.О.¹, Кузнецова Е.В.¹, Перетягин П.Ю.¹, Смирнов А.¹ Pristinskiy Y.O., Kuznetsova E.V., Peretyagin P.Y., Smirnov A.

¹Россия, Лаборатория трёхмерного структурно-функционального конструирования ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН», a.smirnov@stankin.ru

К началу 21 века керамические материалы прочно вошли в жизнь машиностроительной индустрии. Сфера их использования необычайно широка, однако имеет одну отличительную черту — это наиболее жесткие условия эксплуатации в каждом конкретном производстве, в которых ни один другой материал не может обеспечить необходимых показателей и достаточного ресурса [1]. Однако внедрение керамических материалов или изделий из них в производство отнюдь не тривиальный процесс. Недостатком керамических изделий является сложность их обработки. В связи с высокой хрупкостью данного материала [2] его обработка на лезвийном оборудовании невозможна [3]. Поэтому для того, чтобы из керамической заготовки получить конечный продукт необходимы дорогостоящие операции алмазного точения и шлифования. В современном производстве резко повысились требования к точности, шероховатости и качественным характеристикам поверхности деталей. Адекватным ответом на эти требования стало активное применение в промышленности процессов электроэрозионной обработки (ЭЭО). Однако не способность керамики проводить ток не позволяет обрабатывать её с помощью ЭЭО [4]. Всё это сдерживает расширение применения изделий из керамики в машиностроение. В связи с этим разработка технологии электроэрозионной обработки керамических заготовок является актуальной задачей.

В данной работе были изучены механические и электрические свойства керамических нанокомпозитов на основе диоксида циркония, армированных 30 и 40 об.% TiN и изготовленных с помощью искрового плазменного спекания [5,6]. Помимо улучшенных механических характеристик, эти композиты показали электрическую проводимость, достаточную для ЭЭО. Изменение шероховатости поверхности образцов измерялось после каждого реза. Экспериментальные результаты показали, что выбор оптимальных технологических режимов ЭЭО ведёт к снижению шероховатости материалов без значительного изменения их прочности по сравнению с образцами с шлифованной поверхностью.

Данная работа выполнена при поддержке Министерства Науки и Высшего Образования Российской Федерации в рамках государственного задания (проект 0707-2020-0034).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Ayode Otitoju, T., Ugochukwu Okoye, P., Chen, G., Li, Y., Onyeka Okoye, M., Li, S. Advanced ceramic components: Materials, fabrication, and applications / T. Ayode Otitoju // Journal of industrial and engineering chemistry. – 2020. – 85. – P. 34-65.
- 2. Балкевич, В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич. М.: Стройиздат, 1984. 256 с.
- 3. Ваксер Д.Б. Алмазная обработка технической керамики / Д.Б. Ваксер, Н.В. Никитков и др. Л.: Машиностроение, 1976. 160 с.
- 4. Абляз Т.Р. Современные подходы к технологии электроэрозионной обработки материалов / Т.Р. Абляз, А.М. Ханов и др. — Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2012. — 112 с.
- 5. Маслов А.Р., Пристинский Ю.О., Смирнов А. Характеристики инновационных режущих материалов, полученных методом искрового плазменного спекания / А.Р. Маслов, А. Смирнов, Ю.О. Пристинский. Вестник МГТУ Станкин, 2017. № 2 (41). С. 52-55.
- 6. Пристинский Ю.О., Перетягин Н.Ю., Кузнецова Е.В., Перетягин П.Ю. Сравнение механических свойств твердых сплавов ВК6, полученных традиционным методом и искровым плазменным спеканием / Ю.О. Пристинский, Н.Ю. Перетягин и др. Вестник машиностроения, 2019. № 9. С. 51-54.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ГРАДИЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗЫ ТІ₃ALC₂ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ ТИТАНОВОГО СПЛАВА

REGULARITIES OF FORMING THE STRUCTURE OF GRADIENT COMPOSITE MATERIALS BASED ON THE MAX-PHASE TI₃ALC₂ ON TITANIUM ALLOY

Прокопец А.Д.¹, Бажин П.М.¹, Столин А.М.¹

Prokopets A.D., Bazhin P.M., Stolin A.M.

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, arina@ism.ac.ru

В авиационной промышленности и судостроении широко используются сплавы на основе титана [1]. Однако невысокие значения модулей упругости титановых сплавов ограничивает их применимость в достаточно жестких конструкциях. В этой связи целесообразно получение градиентных композиционных материалов на подложке из титанового сплава, которые позволят повысить его физико-механические характеристики [2].

В этом отношении перспективными являются металлокерамические материалы на основе МАХ-фаз. Эти материалы обладают высокой электро- и теплопроводностью, и низкими коэффициентами трения по сравнению с известными твердыми материалами, высокой жесткостью в сочетании с низкой плотностью и большой

Секция I: Конструкционные материалы

стойкостью к повреждениям, проявляют высокую стойкость к окислению и тепловому удару. Установлено, что кристаллическая решетка МАХ-фаз допускает скольжение дислокаций только в плоскостях базиса, что наряду со слабыми связями между атомными слоями приводит к сильной анизотропии механических свойств МАХ-фаз и образованию полос изгиба [3]. Важной особенностью материалов на основе МАХ-фаз является легкость их механической обработки, которая делает возможным изготовление различных сложных элементов.

К основным методам получения материалов на основе МАХ-фаз относятся горячее изостатическое прессование и искровое плазменное спекание. Однако эти методы имеют значительные энергетические затраты, сложность и многостадийность технологических циклов, малую производительность и не всегда обеспечивают требуемое качество материалов по структуре, свойствам и чистоте. Существование данных несовершенств технологий получения материалов на основе МАХ-фаз ведет к потребности создания и разработки новых методов их получения.

В настоящей работе для получения градиентных композиционных материалов был применен метод свободного CBC-сжатия, который основан на сочетании процессов горения исходных порошковых реагентов и последующее сдвиговое высокотемпературное деформирование продуктов синтеза в условиях одноосного сжатия [4]. В результате за десятки секунд, в одну технологическую стадию при относительно низких давлениях (менее 100 МПа) происходит образование компактного материала с заданной структурой и свойствами.

Целью настоящей работы являлось получение методом свободного CBC-сжатия градиентных композиционных материалов на основе MAX-фазы Ti₃AIC₂ на титане, изучение особенностей их строения и измерение механических характеристик.

Методом свободного CBC-сжатия были получены два типа образцов из градиентных композиционных материалов на основе MAX-фазы Ti₃AlC₂ на титане, соответствующих времени задержки перед приложеним давления 1,2 и 2 секунды, соответственно (рис. 1). Как показали результаты РФА, полученные материалы при данных временах задержки состоят из MAX-фазы Ti₃AlC₂ (до 80 масс.%), небольшого количества Ti₂AlC (до 5 масс.%), интерметаллидов TiAl₃ и TiAl и TiC. Как было показано ранее [4] при большем времени задержки перед приложении которого верхний слой состоит из металлокермического материала на основе MAX-фаз Ti₃AlC₂ и Ti₂AlC, TiC и Ti₅Al₁₁ и TiAl₃; переходный слой, состоит из интерметаллидов TiAl₂ и TiAl₃; и cлой из титана. При малых временах задержки (1,2 - 2 с) расплавленным продуктам синтеза под действием силы гравитации не достаточно времени, чтобы переместиться к титановому слою и образовать переходный интерметаллидный слой. В результате при времени задержки 1,2 с на расстоянии до 1 мм от титана наблюдаются области обогащенные интерметаллидными фазами (рис. 1а), и на расстояни до 0,8 мм для времени задержки 2 с (рис. 16). Таким образом, изменяя время задержки перед приложением давления, возможно регулировать структуру получаемого композиционного материала.



1	17,21	21,60	61,19
2	17,36	20,48	62,16
3	15,89	25,08	59,04
4	14,20	34,39	51,40
5	13,33	38,10	48,57
6	2,44	0,86	96,69

a

Спектр	С, мас. %	AI, мас. %	Ті, мас. %		
1	16,84	21,99	61,17		
2	15,89	21,30	62,81		
3	15,29	21,53	63,18		
4	13,76	28,69	57,55		
5	11,70	33,90	54,40		
6	8,28	46,18	45,54		
7	1,95	0,76	97,29		
8	1,95	0,75	97,29		
б					

Рис. 1 СЭМ и ЭДА полученных образцов при времени задержки: а – 1,2 с; б – 2 с.

Методом свободного CBC-сжатия на титане получен градиентный композиционный материал, в поперечном сечении которого верхний слой состоит из металлокермического материала на основе MAX-фазы Ti₃AIC₂, упрочненного карбидными зернами. За счет особенностей процесса синтеза наибольшее содержание карбидных зерен образовалось на поверхности материала, количество которых снижается по мере приближения к титановому слою.

- 1. Ширяев А.А., Ночовная Н.А., Анташев В.Г., Алексеев Е.Б. Перспективы и особенности применения современных экономнолегированных высокопрочных титановых сплавов // Технология легких сплавов, 2013, № 2. С. 29–35.
- Rahmani R., Antonov M., Kollo L. Wear Resistance of (Diamond-Ni)-Ti₆Al₄V Gradient Materials Prepared by Combined Selective Laser Melting and Spark Plasma Sintering Techniques // Advances in tribology, 2019, № 5415897.
- 3. Drouelle E., Joulain A., Cormier J., et al. Deformation mechanisms during high temperature tensile creep of Ti3AIC2 MAX phase // J. Alloys Compd, 2017, V. 693. P. 622–630.
- 4. Аверичев О.А., Прокопец А.Д., Столин П.А. Структурообразование слоистых керамических материалов Ti/Ti—AI—C, полученных методом свободного CBC-сжатия // Новые огнеупоры, 2019, № 4. С. 57—60.

МЕТОДЫ СИНТЕЗА ПОРОШКОВ ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ METHODS OF SYNTHESIS OF POWDERS OF YTTRIUM-ALUMINUM GRANATE FOR PRODUCING TRANSPARENT CERAMICS

Протасов А.С., Сенина М.О., Лемешев Д.О. Protasov A.S., Senina M.O., Lemeshev D.O. Россия, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», th-232@yandex.ru

В области лазерных технологий прозрачная керамика из иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) имеет ряд преимуществ перед другими прозрачными материалами благодаря своим физико-химическим свойствам. Прежде всего это высокая температура эксплуатации, при высоких прочностных характеристиках.

Химическая и радиационная стойкость, механические и электрофизические свойства позволяют найти ей применение в различных областях химической промышленности и техники, в измерительных приборах, работающих при высоких температурах, в ракетно-космической отрасли. Керамика из ИАГ характеризуется светопропусканием в широком интервале длин волн. Важной областью ее применения является лазерная, светодиодная техника, LED-технологии.

При разработке и совершенствовании методов и технологий получения керамики, соответствующих современным требованиям, можно выделить несколько важных аспектов: повышение качества конечного продукта, снижение энергозатрат, повышение доступности, снижение вредного воздействия на окружающую среду. При этом все технологические этапы производства должны быть воспроизводимы.

Получение именно прозрачной керамики имеет свои особенности. К факторам, оказывающим влияние на прозрачность, можно отнести: наличие пористости (закрытая) >1%, строение границ кристаллов, фазовый состав, чистоту обработки поверхности конечного изделия. Это в свою очередь накладывает определенные требования, предъявляемые к исходным порошкам: исходные материалы для изготовления прозрачной керамики должны иметь высокую чистоту, вводимые добавки не должны нарушать монофазность системы, добавки должны быть равномерно распределены в системе, линейный размер частиц не должен превышать 1 мкм при узком распределении по размерам [1].

На этом основываются требования, предъявляемые к технологии: возможность полного контроля над составом исходных материалов и полупродуктов, возможность влиять на конечную структуру материала — концепция наследования структуры, возможность в широких пределах влиять на состояние системы.

Существует два принципиально разных подхода к синтезу керамического материала в т.ч. ИАГ: твердофазный синтез из оксидов при высоких температурах и давлениях, и низкотемпературный — методы «мягкой химии». Существуют промежуточные варианты такие как метод «горения», в котором требуется нагрев только для инициализации процесса, а синтез происходит за счет саморазогрева смеси прекурсоров (как правило нитратов — окислителей) и восстановителя — органического компонента.

Для твердофазного синтеза очень часто в качестве исходных веществ используют промышленные порошки оксидов, однако, как показывает опыт, наиболее успешным, с точки зрения выполнения требований к конечному продукту оказывается применение химически синтезированных порошков [2].

Безусловно не существует универсального метода синтеза керамических порошков. Каждый из них имеет свои границы применимости, обладает теми или иными недостатками и достоинствами. Некоторые из них связаны со сложным и дорогостоящим аппаратурным оформлением или требуют соблюдения особых мер безопасности. Процессы большинства методов, по сути, происходят в реакторах периодического действия, имеющих некоторую степень неидеальности. Возникают градиенты концентраций компонентов на микроуровне, градиенты температуры и давлений, pH, различия в скорости осаждения ионов металлов, захват примесных ионов, образование продуктов неполного взаимодействия. Как результат морфология и химический состав частиц, полученных в начале и в конце процесса, различаются, наблюдается уширение распределения частиц по размерам из-за меняющихся условий во время синтеза.

Существует большое количество методов синтеза порошков ИАГ, достаточно хорошо освещенных в литературе.

Методы соосаждения и различные его вариации благодаря простоте исполнения, доступности, невысоким температурам можно отнести к самым распространённым. Сущность метода заключается в осаждении труднорастворимых соединений из растворов солей реагентом — осадителем. Возможные варианты — замена растворителя, охлаждение раствора. После постобработки (удаление растворителя, промывки, сушки и т.д.) получают либо синтезированный материал, готовый к спеканию, либо смесь прекурсоров в необходимом соотношении и заданной структуры.

Наибольшее распространение в получении ИАГ получило осаждение из водорастворимых солей (нитраты, хлориды, сульфаты) иттрия и алюминия их гидроксидов, добавлением аммиака, карбоната аммония, карбамида или их смеси. Зачастую одновременно вводят добавки, которые также осаждаются в виде оксидов/гидроксидов или распределяются в полученном осадке. К недостаткам можно отнести проблемы, связанные с различным pH осаждения компонентов и их различным произведением растворимости. Друга проблема связана с агломерацией частиц, что характерно для широкого круга процессов, проходящих в водной среде. Это влечет за собой необходимость очень строго соблюдать условия проведения процесса. Внимание многих исследователей сосредоточено на выборе подходящих условий и на поиске способов нивелирования негативного влияния водных электролитов на морфологию осадков.

Анионы, входящие в состав электролитов, могут адсорбироваться на поверхности кристаллических осадков или даже внедряться в структуру, оказывая влияние на степень агломерированности частиц. Ведение осаждение в присутствии сульфата аммония снижает содержание хлорид-ионов и позволяет получать более рыхлые порошки с меньшим размером кристаллитов и с более чем стократным уменьшением содержания ионов хлора (рис. 1) [3]:



Рис 1. Растровая электронная микроскопия дезагрегированных порошков, полученных без применения дисперсанта (а) и с применением (б) [3]

Однако как следует из работы [4], вода, азот и углерод из карбамида и карбонатов аммония достаточно легко удаляются, а сульфат-ионы, применяемые в качестве дезагрегирующего агента, начинают удаляться при

температурах выше 800°С в виде SO₂, а заканчивают удаление при температурах, сравнимых с температурами спекания (рис. 2):



Рис 2. Масс-спектроскопические кривые газовыделения SO₂ при разложении прекурсора YAG в потоке воздуха, (v= 50 мл/мин; скорость нагрева: 10°С/мин) [4].

Оригинальный вариант методики получения ИАГ из стехиометрической смеси солей алюминия, иттрия и ниобия, позволяющий обойти некоторые вышеуказанные проблемы, предложили авторы [5]. Предполагается, что гексаметилентетрамин при увеличении температуры раствора диссоциирует с образованием ионов аммония, тем самым меняя pH среды. Процесс проводят в две стадии. На первом этапе происходит осаждение гидроксида алюминия, имеющего более низкое значение pH осаждения, затем увеличивая температуру и тем самым повышая водородный показатель, осаждают гидроксиды P3Э на структуру геля AI(OH)₃ (рис. 3). Гексамин, обладая большой буферной емкостью способен устойчиво поддерживать pH при заданной температуре. Зная экспериментально установленную зависимость pH = f(T) (рис. 4) можно четко регулировать параметры осаждения. В результате подобраны условия и получены наноразмерные, слабоагломерированные, монофазные порошки Yb: YAG.



Рис 3. Схематическое изображение частиц прекурсора, образующихся при последовательном осаждении гидроксидов алюминия, иттрия и иттербия (а), и модель гелевой структуры, образованной при осаждении гексамином (б) [5].



Рис 4. Зависимости pH от температуры для водных растворов гексамина [Hex] и сульфата аммония с гексамином [Hex + (NH₄)₂SO₄] [5].

Один из самых эффективных способов повысить неравновесность осаждения и тем самым получить высокоактивные, монофазные порошки — это осаждение распылением. Оптимальные параметры скорости

распыления и концентрационные зависимости изучены в работе [6]. Авторы с использованием полученных порошков методом литья геля и горячего изостатического прессования изготавливали прозрачную керамику с линейным коэффициентом пропускания до 80,2 % при 400 нм и 83,1 % при 1064 нм. Кроме того, были измерены микроструктура и лазерные свойства прозрачной керамики.

Многомерное исследование предложено в статье где авторы, сопоставляя сначала различные условий синтеза, влияние ПАВ на морфологию и агломерацию порошков, а затем температуры и скорости нагрева при прокаливании на структуру керамики в зависимости от метода получения порошков [7].

Влияние мольного отношения гидрокарбоната аммония к ионам металлов (R) на структуру порошков и на структуру спеченных образцов наглядно продемонстрирована в исследовании (рис. 5 и 6) [8]:



Рис 5. Микрофотографии порошков Nd:YAG, прокаленных при 1100°С различным значением R: (a) R = 3,0; (b) R = 3,2; (c) R = 3,4; (d) R = 3,6; (e) R = 3,8; (f) R = 4,0 [8].



Рис 6. Микрофотографии керамики Nd:YAG, спеченной при 1700°С с различным значением R: (a) R = 3,0; (b) R = 3,2; (c) R = 3,4; (d) R = 3,6; (e) R = 3,8; (f) R = 4,0 [8].

Граница между некоторыми способами получения порошков весьма условна. В зависимости от условий проведения реакции осаждение многих гидроксидов могут проходить через стадию золе- и гелеобразования [9].

Это явление широко используется и в технологии получения ИАГ. С помощью золь-гель методов, в зависимости от последующей обработки золя, можно получать пленки, волокна, порошки (см. рис 7.)



Рис 7. Схематичное изображение золь-гель процесса.

Образование структурированной системы является преимуществом метода, это позволяет реализовать концепцию наследования структуры конечным материалом. Получение кристаллических материалов со структурой граната $Y_3AI_5O_{12}$ (YAG), $Y_3Sc_2A_{11}Ga_2O_{12}$ (YSAGG-3212), $Y_3Sc_1AI_3Ga_1O_{12}$ (YSAGG-3131), $Y_3Sc_2AI_3O_{12}$ (YSAG), $Y_3AI_3Ga_2O_{12}$ (YAGG), $Y_3Sc_25Ga_{25}O_{12}$ (YSGG) описано в работе [10].

Наиболее широко применяемые разновидности метода: цитратный [11], гликолатный [12], гидроксидный [9], алкоксидный [13] и некоторые другие.

Гели, имеющие в составе органические горючие вещества, можно либо подвергать температурной обработке с целью удаления («выжигания») органического компонента, либо, имея неорганические прекурсоры в виде нитратов, воспламенять. В последнем случае экзотермическая реакция горения смеси приводит к синтезу необходимого продукта. Метод так и называют — метод «горения» [14].

Особенности метода горения без образования гелей рассмотрены в работе [15], где авторы получали ИАГ легированный церием. В работе [16] для получения люминофоров ИАГ такого же состава, в качестве восстановителя использовали алюминий, а окислителем служил кислород, выделяющийся при нагревании перхлората натрия, входящего в состав реакционной смеси. Температуры, развиваемые в ходе термической реакции, доходили до 3500 °C, что требовало применения специального оборудования, изображенного на рисунке 8.



Рис 8. Принципиальная схема экспериментальной установки для приготовления образцов методом горения [16].

Среди методов, используемых и разрабатываемых для получения оптически прозрачной керамики из ИАГ, хотелось бы выделить модификацию золь-гель методов с использованием алкоксидов РЗЭ и алюминия в качестве прекурсоров. Алкоголяты металлов как перспективные агенты для золь-гель технологии известны достаточно давно [17]. Однако, в литературе методология синтеза алюмоиттриевых гранатов с их помощью освещена на наш взгляд недостаточно.

Алкоксиды — вещества очень реакционноспособные. Их истинный состав далеко не всегда соответствует стехиометрическому [18]. Это вызвано образованием оксо-алкоксосоединий под воздействием ряда факторов: в процессе гидролиза, инициированным следами влаги, окисление, с образованием пероксидов, дающих начало радикальным побочным процессам, термолиз, распад с элиминированием простых эфиров [19].

Конденсация с отщеплением простых эфиров оказывается одним из важнейших путей самопроизвольного распада алкоксидов. По мнению большинства авторов, образование гидроксидов происходит через оксоалкоксидную стадию, как кинетически и термодинамически выгодный путь. Так же, как и в процессе старения гидроксидных золей и гелей, обусловленных образованием связей М-О-М с отщеплением воды, здесь образование таких мостиков происходит с частичной этерификацией алкоксидов.

Важно подчеркнуть, что из неконтролируемого побочного процесса, образование оксо-соединений, можно превратить в контролируемую реакцию получения гидроксидов с заданной пространственной структурой.

Алкоксиды склонны к образованию кластерных структур, ядерность различных гомолептических комплексов варьируется от одноядерных до декануклеарных [20]. Экспериментально доказано, что оксоалкоксиды существуют в виде полиэдрических молекулярных структур. Примеры некоторых из них представлены на рисунках 9 и 10:



Рис 9. Пример структуры изопропоксидов РЗЭ [18].



Рис 10. Структура этоксида алюминия [18].

Большинство авторов полагают, что механизм и кинетика золь-гель образования их алкоксидов не достаточно изучен. Но тем не менее выделены некоторые факторы, которые определяют характер реакции, состав и морфологию конечного продукта. К их числу относятся: температура, концентрация, вязкость среды, характер и объем лигандов, pH среды, количество воды или другого гидролизующего агента. Считается что процесс гидролиза имеет сильно неравновесный характер. Скорость зависит от многих параметров и лимитируется первыми стадиями. Подбирая параметры проведения процесса, можно добиться получения гелей со структурой близкой к структуре конечного материала, фактически «конструировать» структуру будущего материала.

Подобная практика с успехом применяется для синтеза титанатов бария различных кристаллографических структур из биядерных алкоксокомплексов [19].

Благодаря тому, что синтез ведут в органических растворителях, агрегация порошков идет в разы медленней, чем в водной среде. Агрегационная устойчивость золей также намного выше ввиду низкого содержания электролитов. Агрегацию можно еще более существенно снизить, используя вакуум для удаления растворителя.

К значительным преимуществам золь-гель технологии на основе алкоксидов относится возможность глубокой очистки исходных соединений.

Моно- и биметаллические оксиды получаются в виде аморфных препаратов, которые состоят из наноразмерных частиц, обладающих высокой реакционной способностью.

Это позволяет осуществлять спекание керамики при более низких по сравнению с альтернативными технологиями температурах. При синтезе сложных оксидов использование растворов алкоксидов позволяет преодолеть основную сложность других методов — достижение гомогенизации атомов различных металлов на молекулярном уровне. Последующий гидролиз и термообработка таких образцов приводят к субмикронным частицам. Введение добавок возможно непосредственно перед или в процессе гидролиза. При этом достигается очень равномерное её распределение в полученных порошках.

Алкоксидный золь-гель метод широко применяется для получения различных материалов: пленок, волокон, стекол, многих видов керамики, в том числе и оптически прозрачной. Однако относительная доля публикаций, посвященных этому методу для получения керамики из ИАГ, невелика. При этом метод позволяет получать порошки для ИАГ - керамики высокого качества. Дальнейшее его развитие представляется весьма перспективным.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д. И. Менделеева. Номер проекта 2020-21.

- 1. Лукин Е. С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть I. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики. // Огнеупоры и техническая керамика. 1996. №1. С. 5-14.
- 2. Лемешев, Д.O et al. Оптически прозрачная керамика на основе оксида иттрия // Успехи в химии и химической технологии. 2007. Vol. 21, № 7 (75).
- 3. Nikova M.S. et al. Synthesis of low-agglomerated YAG:Yb nanopowders for transparent ceramics by method of reverse co-precipitation from chloride salts // Naučno-teh. vestn. inf. tehnol. meh. opt. 2019. P. 630–640.
- 4. Ji X. et al. Thermal decomposition of Y3AI5O12 precursor synthesized by urea homogeneous coprecipitation // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2013. Vol. 104. P. 361–365.
- 5. Kravtsov A.A. et al. Novel synthesis of low-agglomerated YAG:Yb ceramic nanopowders by two-stage precipitation with the use of hexamine // Ceramics International. 2019. Vol. 45, № 1. P. 1273–1282.
- 6. Jing W. et al. High efficiency synthesis of Nd:YAG powder by a spray co-precipitation method for transparent ceramics // Journal of the European Ceramic Society. 2018. Vol. 38, № 5. P. 2454–2461.
- 7. Arabgari S., Malekfar R., Motamedi K. Parameters effects on the surface morphology and structure of Nd:YAG nanopowders synthesized by co-precipitation method // J Nanopart Res. 2011. Vol. 13, № 2. P. 597–611.
- 8. Liu Q. et al. Effect of ammonium carbonate to metal ions molar ratio on synthesis and sintering of Nd:YAG nanopowders // Optical Materials. 2018. Vol. 80. P. 127–137.

- 9. Шевченко Г.П. et al. Коллоидно-химический синтез алюмоиттриевого граната, активированного церием, для получения прозрачной керамики // Colloidal-chemical synthesis of cerium-activated alumoyttrium garnet to produce transparent ceramics. Минск: БГУ, 2009.
- 10. Muliuoliene I. et al. Evidence of the formation of mixed-metal garnets via sol–gel synthesis // Optical Materials. 2003. Vol. 22, № 3. P. 241–250.
- 11. Yu S. et al. Fabrication of Nd:YAG transparent ceramics using powders synthesized by citrate sol-gel method // Journal of Alloys and Compounds. 2019. Vol. 772. P. 751–759.
- 12. Veith M. et al. Low temperature synthesis of nanocrystalline Y3AI5O12 (YAG) and Ce-doped Y3AI5O12via different sol–gel methods // J. Mater. Chem. The Royal Society of Chemistry, 1999. Vol. 9, № 12. P. 3069–3079.
- 13. Mazdiyasni K.S. Powder synthesis from metal-organic precursors // Ceramics International. 1982. Vol. 8, № 2. P. 42–56.
- 14. Guo K. et al. Morphology investigation of yttrium aluminum garnet nano-powders prepared by a sol–gel combustion method // Journal of Alloys and Compounds. 2010. Vol. 500, № 1. P. 34–38.
- 15. Давыдова О.В. et al. Особенности синтеза ультрадисперсных порошков иттрий-алюминиевого граната, активированного ионами церия с использованием метода горения // Вестник Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого. 2016. Vol. 1, № 2 (65).
- 16. Ohyama J. et al. Combustion synthesis of YAG:Ce phosphors via the thermite reaction of aluminum // Journal of Rare Earths. 2018. Vol. 36, № 3. P. 248–256.
- 17. Mazdiyasni K.S. Chemical Synthesis of Single and Mixed Phase Oxide Ceramics // MRS Online Proceedings Library Archive. 1984. Vol. 32.
- 18. Turova N.ya. Metal oxoalkoxides. Synthesis, properties and structures // Russian Chemical Reviews. Turpion Limited, 2004. Vol. 73, № 11.
- 19. Comprehensive Inorganic Chemistry II (Second Edition): From Elements to Applications.
- 20. Zheng Z. Chapter 245 Cluster Compounds of Rare-Earth Elements // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. Elsevier, 2010. Vol. 40. P. 109–239.

ЖАРОПРОЧНОСТЬ СЛОИСТЫХ КОМПОЗИТОВ MO/(SI-C) HEAT RESISTANCE OF LAMINATED COMPOSITES MO/(SI-C)

Прохоров Д.В., Желтякова И.С., Кийко В.М., Коржов В.П. Prokhorov D.V., Zheltjakova I.S., Kiyko V.M., Korzhov V.P. Россия, Институт физики твердого тела РАН, prohorov@issp.ac.ru

Молибден — востребованный для жаропрочности металл, имеющий высокий модуль Юнга, хотя и более, чем его конкурент ниобий, склонен к охрупчиванию. Слоистые композиты на основе молибдена получали при диффузионной сварке под давлением многослойных пакетов, собранных из тонких Мо-фольг с суспензионными (Si—C)-покрытиями. Изготовленные Мо-композиты отличались отношением t_{Mo}/t_(Si-C), где t_{Mo} и t_(Si-C) — толщины Мо-фольги и (Si—C)-покрытиями.

Были проведены кратковременные испытания композитных образцов на 3-точечный изгиб при перпендикулярной Р⊥ (ab) и параллельной Р || (ab) ориентации приложения нагрузки Р относительно плоскости слоев (ab). Испытания проводились при комнатной температуре и при температурах в интервале от 1030 до 1450°С.

Экспериментальные зависимости перемещения от нагрузки отличались «затянутым» характером восходящих ветвей, по сравнению с ниспадающими ветвями. Все зависимости были негладкими, имели перегибы, некоторые содержали горизонтальный участок вместо максимума или даже двойные максимумы. Аномалии свидетельствовали о нехрупком характере разрушения со сменяемостью видов микро-разрушения при движении макротрещины в слоистой структуре композита.

Значения прочности композитов при комнатной и в интервале температур от 1030 до 1450°С представлены в табл. 1.

Ориентация	Т-ра испытия, °С	Прочность, <i>МПа</i>		
		Mo/(SiC)-1	Mo/(SiC)-2	
$P \perp (ab)$	20	251 ± 57	170 ± 19	
	1450	284 ± 54	173 ± 21	
P (ab)	20	236 ± 20	181 ± 11	
	1030	340	-	
	1350	295	-	
	1450	301 ± 17	-	

Таблица 1. Прочность композитов Mo/(Si-C)-1 и 2 с t_{Mo}/t_(Si-C) = 2,5 и 1,75

Значения трещиностойкости композитов Mo/(Si–C)-1 и Mo/(Si–C)-2, измеряемой при комнатной температуре, соотносились как 19,2 ± 4,0 и 16,0 ± 2,2 *МПа·м*^{1/2} при приложении нагрузки перпендикулярно слоям структуры и 21,2 ± 1,6 и 17,6 ± 2,4 *МПа·м*^{1/2} – параллельно слоям. Более низкая трещиностойкость 2-го композита объясняется более высоким содержанием в нем хрупких фаз. Когда нагрузка была параллельна слоям, трещиностойкость повышалась на 10–12%. Отметим, что, по сравнению с ранее исследованными композитами Mo/(Si–B), трещиностойкость композитов Mo/(Si–C) оказалась выше. Вероятней всего, потому что соединения с бором оказываются более хрупкие при комнатной и высоких температурах.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований. Проект 20-03-00296.

ОБОБЩЕНИЕ МЕТОДОВ УПРОЧНЕНИЯ ЖАРОПРОЧНОГО СПЛАВА НА ОСНОВЕ ХРОМА GENERALIZATION OF METHODS FOR HARDENING HEAT RESISTANT CHROMIUM-BASED ALLOY

Румянцева С.Б.¹, Симонов В.Н.²

Rumyantseva S.B.¹, Simonov V.N.²

¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, sbvarlamova@gmail.com ² Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, simonov_vn@mail.ru

В настоящее время в аэрокосмической отрасли находят применение двухфазные сплавы на основе хрома, состоящие из α-фазы — твердого раствора на основе хрома с ОЦК решеткой и γ-фазы — твердого раствора на основе никеля с ГЦК решеткой. Хром выбран основой сплава не случайно, а благодаря высокой жаростойкости, в том числе в агрессивной среде продуктов сгорания топлива [1]. Жаростойкость хрома превышает жаростойкость других тугоплавких металлов [2] и, в отличие от никеля, хром обладает стойкостью к сернистой коррозии [3]. Наиболее распространенным является сплав состава Cr-(31-33)Ni-(1-3)W-(0,1-0,4)V-(0,05-0,3)Ti мас. % [4].

Требования к технике нового поколения требуют сохранения свойств сплава до 1100°С. Для повышения эксплуатационных свойств данного материала и достижения требуемых значений использовались различные

подходы, как то, исследования влияния микролегирующих добавок [5] и подбор режимов термообработки [6]. Тем не менее, исследования носили разрозненный характер и не были систематизированы. Вместе с тем исследование механизма упрочнения подобных двухфазных сплавов является комплексной задачей требующей обобщения уже накопленного опыта в данной области исследований применительно к сплавам системы типа Cr-(31-33)Ni-(1-3)W-(0,1-0,4)V-(0,05-0,3)Ti мас. %.

Ранее в работах [7-9] предпринимались попытки повысить жаропрочность сплава за счёт дополнительного легирования малыми добавками тугоплавких металлов. Легирующие элементы выбирали на основании теоретических расчётов из первых принципов. Поскольку сплав является двухфазным, расчёт проводили как для твердого раствора на основе никеля, так и для хрома. Однако в расчётах не рассматривалось взаимодействие с другими возможными фазами, образующимися в многокомпонентных сплавах. В ходе расчётов было определено, что, тантал, гафний и ниобий являются «полезными» добавками для обеих фаз, а цирконий — «полезной» для никеля [8, 9, 10]. Для системы Cr-32Ni-3W были проведены термодинамические расчеты, показывающие, что добавки тугоплавких металлов 4 группы растворяются в фазе на основе никеля [5], однако ввести в сплав добавки Нf и Zr в работе [5] не удалось, по всей видимости, из-за их взаимодействия с примесными элементами при выплавке. В работе [11] было показано, что при использовании двойного вакуумного переплава за счёт удаления кислорода с 300-400 в исходном до 40-50 ppm в экспериментальном сплаве, добавки Hf и Zr усвоились.

Обобщая изложенную информацию можно сделать вывод о том, что легирование малыми добавками сплава типа Cr-32Ni-3W позволяет повысить характеристики жаропрочности за счет твердорастворного упрочнения никелевой фазы.

Обычно жаропрочность в сплавах связывают со скоростью диффузии, которая возрастает по мере увеличения коэффициентов диффузии. Из литературных данных было установлено, что совместное влияния хрома и никеля друг на друга приводит к снижению скорости диффузии [12-16].

Поскольку стандартная термическая обработка исследуемого сплава проводится при температуре 900°С, а при этом, согласно диаграмме состояния хром-никель, выделяется фаза на основе никеля состава 54Ni-46Cr ат.%, был проведет расчёт избыточной энергии образования фаз. Результаты расчета показал, что с увеличением температуры выдержки повышается стабильность никелевой фазы, а, следовательно, и общая стабильность структуры сплава (Рис.1).



Рис.1. Изменение энергии смешения в зависимости от температуры для сплава системы Cr-(31-33)Ni-(1-3)W

Проведены испытания по оценке ползучести экспериментального сплава (сплав I), дополнительно легированного малыми добавками тугоплавких металлов в количестве: 0,2Ta-0,2Nb-0,8Hf-0,6Zr, выплавленного по технологии, описанной в работе [11]. Добавки, согласно результатам, полученным в работе [5] растворяются в у-фазе на основе Ni, тем самым повышая межатомные связи. Полученные результаты сравнивали с результатами ранее испытанных сплавов: базового (сплав II) и сплава с дополнительным легированием 0,2Ta-0,2Nb (сплав III) [8]. Было показано, скорость ползучести сплава I на 30% ниже скорости ползучести сплава III.

- 1. Савицкий Е.М., Бурханов Г.С., Поварова К.Б. и др. Тугоплавкие металлы и сплавы / М.: Металлургия. 1986. 352 с.
- 2. Масленков С.Б. Легирование и термическая обработка жаропрочных сталей и сплавов. Вып. 2. // Металловедение и термическая обработка. Справочник. — М.: Металлургия, 1983. С. 329-340.
- 3. Арзамасов Б.Н. Конструкционные материалы. Справочник. М.: Машиностроение, 1990. С. 688.
- 4. Бутрим В.Н. Совершенствование хромоникелевых сплавов для изделий космической техники Конструкции из композиционных материалов. 2017. № 2 (146). С. 26-38.
- 5. Varlamova S., Trushnikova A., Rumyantsev B., Butrim V. and Simonov V. Improvement of chemical composition, structure and mechanical properties of heat-resistant chromium-nickel alloy // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2018. Vol. 347. P. 012007.
- 6. Адаскин А.М., Бутрим В.Н., Кубаткин В.С., Сапронов И.Ю. Влияние структуры и температуры испытаний на виды изломов жаропрочного сплава Вестник МГТУ Станкин. 2016. № 4 (39). С. 57-62.
- 7. Бутрим В.Н. Совершенствование хромоникелевых сплавов для изделий космической техники Конструкции из композиционных материалов. 2017. № 2 (146). С. 26-38.
- 8. Razumovskiy V.I., Scheiber D., Razumovskii I.M., Butrim V.N., Trushnikova A.S., Varlamova S.B., Beresnev A.G. New Cr-Ni-base alloy for high-temperature applications designed on the basis of first principles calculations Advances in Condensed Matter Physics. 2018. T. 2018. C. 9383981.
- 9. Butrim V.N., Beresnev A.G., Trushnikova A.S., Razumovskii I.M., Razumovskiy V.I. Effect of a number of transition metals on the cohesive properties of Cr-Ni-base alloys Materials Science Forum. 2017. T. 879. C. 1980-1986.
- 10. Razumovskiy V.I., Lozovoi A.Y., Razumovskii I.M. First-principles-aided design of a new Ni-base superalloy: influence of transition metal alloying elements on grain boundary and bulk cohesion Acta Materialia. 2015. T. 82. C. 369-377.
- 11. Румянцева С.Б., Румянцев Б.А., Симонов В.Н., Спрыгин Г.С., Каширцев В.Н. Выбор оптимального раскисления хромоникелевого сплава Х65НВФТ, дополнительно легированного тугоплавкими металлами // ЭлектроМеталлургия, 2020, № 1, С. 9-17. DOI: 10.31044/1684-5781-2020-0-1-9-16.
- 12. Gheno T., Jomard F., Desgranges C., Martinelli L. Tracer diffusion of Cr in Ni and Ni-22Cr studied by SIMS // Materialia. Vol. 3. 2018 pp. 145-152
- 13. Monma K., Suto H. and Oikawa H. Diffusion of 63Ni and 51Cr in nickelchromium alloys, Journal of the Japanese Institute for Metals. 28. 1964. pp. 188-192. doi: 10.2320/jinstmet1952.28.4 188.
- Ruzickova J. and Million B. Self-diffusion of the components in the f.c.c. phase of binary solid solutions of the Fe-Ni-Cr system, Materials Science and Engineering. 50. 1981. pp. 59-64. doi: 10.1016/0025-5416(81)90086-0.
- Власова Д.В., Плохих А.И., Семенов М.Ю.,. Полянский В.М., Сафонов М.Д. / Влияние диффузионных процессов при пакетной прокатке на стабильность многослойных материалов //Металлург. 2018. № 5. С. 33-38.
- Le Claire A. D. and Neumann G. Diffusion of impurities in solid metallic elements in H. Mehrer (editor), Diffusion in Solid Metals and Alloys, (Landolt-Bornstein New Series). Springer-Verlag, III (26) (1990). pp. 85–212.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ FE-Y-ZR-O EXPERIMENTAL STUDY AND THERMODYNAMIC MODELLING OF THE FE-Y-ZR-O SYSTEM

Саенко И.С.^{1,2}, Удовский А.Л.¹, Фабричная О.Б.² Saenko I.S., Udovsky A.L., Fabrichnaya O.B.

¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, ivan.s.s@bk.ru; audovskiy@imet.ac.ru ²Германия, Технический университет Фрайбергская горная академия, fabrich@ww.tu-freiberg.de

Сплавы на основе циркония, так называемые циркалои, содержащие небольшое количество железа и других легирующих элементов, в течение длительного времени (более 50 лет) используются в ядерной промышленности из-за их коррозионной стойкости, низкой степени поглащения тепловых нейтронов и их достаточно хороших механических свойств, [1–2]. Однако, стремление исследователей увеличить срок службы циркалоев и эффективность их использования при разработке новых реакторов на быстрых нейтронах в первую очередь требует повышения степени выгорания топлива до 20% без снижения параметров теплоносителя. Решение данной задачи повышает уровень требований к материалам для оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов). Поэтому используемые материалы должны обладать следующими характеристиками:

- обладать более высоким сопротивлением коррозии при повышенных температурах эксплуатации;
- иметь химическую совместимость с материалом топлива;
- обладать высокой радиационной стойкостью к облучению нейтронами;
- иметь низкую ползучесть и высокий предел прочности при температурах ~1000 К.

Другой способов решения проблемы создания материалов для оболочек ТВЭЛов— это разработка нового класса ферритных сталей и их упрочнение частицами тугоплавких оксидов нанометрового размера (так называемые ДУО-стали). Больших затрат времени Предел прочности подобных нанокомпозитных материалов при 0,5-0,6 от температур плавления ферритной матрицы более чем в два раза выше в сравнении со сталями аустенитного класса с гцк -структурой, так же, как и предел длительной прочности. Исследования радиационного воздействия показывают также отсутствие охрупчивания у ДУО-сталей после их облучения. Впечатляющие характеристики ДУО-сталей как по механическим свойствам, так и по радиационной стойкости, заставляют исследователей задумываться также об использовании ДУО сталей в термоядерной энергетике в качестве материала первой стенки и бланкета термоядерного реактора. В связи с этим изучение системы Fe-Y-Zr-O имеет как фундаментальное, так и важное практическое значение. Знание-термодинамических свойств химических соединений и фаз, входящих в эту систему, позволит использовать эти данные при расчете диаграмм состояния как этой, так и более компонентных систем. Применение термодинамического моделирования позволит сократить многочисленные лабораторные и промышленные эксперименты, которые сложны при их технической реализации, требует больших временных затрат и имеют высокую стоимость. Основываясь на вышесказанном, цели настоящей работы состояли в разработке моделей, позволяющим наиболее полно описать термодинамику и фазовые равновесия системы Fe-Y-Zr-O, на основе эмпирических и теоретических подходов.

В качестве тестовых экспериментов для исследования системы Fe-Y-Zr-O, получены 3 металлических образца системы Fe-Y-Zr (образцы маркировки mZFY, m указывает принадлежность сплавов к металлической системе) и 4 керамических образца квази-трехкомпонентной системы Fe₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ (образцы маркировки ZFY). Химические составы образцов предсталены в таблицах 1 и 2 соответсвено.

Секция I: Конструкционные материалы

06222011	Номинальный состав, ат.%				
Образец	Zr	Fe	Y		
mZFY-1	60	10	30		
mZFY-2	40	20	40		
mZFY-3	67	33	-		

Таблица 1. Химические составы образцов системы Fe-Y-Zr.

Таблица 2. Химические составы образцов системы Fe₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂.

Образец	Номинальный состав, моль%			
образец	ZrO ₂	Fe_2O_3	Y_2O_3	
ZFY-1	20	10	70	
ZFY-2	30	25	45	
ZFY-3	20	40	40	
ZFY-4	20	60	20	

Системы Fe-Y-Zr и Fe₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ представляют собой основные стороны тетраэдра системы Fe-Y-Zr-O поэтому, проведение тестовых экспериментов в данных системах даст ключевые значения для термодинамического моделирования и качественной интерполяции числеными методами при избежании дорогостоющего и сложного в проведении эксперимента в востановительных атмосферах с разным парциальным содержанием кислорода.

В случае системы Fe-Y-Zr, двух или трехкомпонентные сплавы были приготовлены методом дуговой плавки в атмосфере Ar. В качестве сырья использовались химически чистые металлы: Цирконий (99.95%, Alfa-Aesar), Железо (99.99%, Alfa-Aesar), Иттрий (99.9%, Alfa-Aesar). Прекурсоры были взвешены в соответствии с номинальными составами с использованием лабораторных весов ABJ 120-4M (KERN & Sohn GmbH). Чтобы достичь хорошей однородности химического состава в объемах, образцы переворачивали и переплавляли три раза во время процедуры плавки. Камеру электродуговой печи вакуумировали до ~ 10⁻⁵ атм и заполняли и "промывали" аргоном три раза. Химически чистый Ti (около 3 r) был помещен в одну из форм и расплавлен перед расплавлением образцов, чтобы адсорбировать остатки кислорода в камере и предотвратить возможное окисление. Потери веса из-за испарения металлов не превышали 1 мас.%. Затем образцы, полученные дуговой плавкой, были запаяны в кварцевые ампулы с защитной атмосферой Ar. Давление Ar было выбрано для достижения 1 атм. при температуре гомогенизации. Капсулированные образцы в течение длительного времени подвергали термообработке, после чего следовала их закалка в ледяной воде.

Для керамической системы Fe₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂ порошки оксидов перемешивали в растворе изопропанола в агатовой ступке. В качестве исходных материалов были использованы химически чистые оксиды: Оксид циркония(II) (99.9%, Alfa-Aesar), Оксид железа(III) (99.9%, Alfa-Aesar), Оксид иттрия(III) (99.9%, Alfa-Aesar). Рассчитанные массы исходных порошков смешивали для получения ~ 2 г образца с желаемым молярным соотношением. Для достижения равновесного состояния образцы подвергали длительному отжигу, время которого выбиралось в зависимости от температуры.

Для контроля химического состава полученные образцы были проанализированы с помощью растрового электронного микроскопа с энергодисперсионным детектором (РЕМ/ЭДС). Анализ показал, что отклонения от состава лежат в районе ±1 ат.% от выбранных составов. Для исследования квази-равновестного состояния, закаленные ого после длятельного отжига, обрацы также исследовались методом РЭМ/ЭДС. Для подтверждения кристаллических структур исследованных фаз был проведен рентгенофазовый анализ (РФА) методом порошковой диффракции. Для ряда образцов был проведен дифференциально термический анализ с модулем

термогравиметрического анализа (ДТА-ТГА). Для корректной интерпритации термических эффектов образцы после ДТА-ТГА анализа были также исследованы на растровом электронном микроскопе.

Оценка термодинамических параметров и проведение расчетов фазовой диаграммы системы Fe-Y-Zr-O были выполнены с использованием программы ThermoCalc с использованием модулей PARROT и POLY-3. С целью уменьшить расхождение между расчетными и экспериментальными данными, был использован метод наименьших квадратов с помощью модуля PARROT программы Thermo-Calc. Индивидуальные стат-веса были заданы для каждого типа экспериментальных данных с учетом возможных отклонений и точности каждого экспериментального метода.

Увеличение числа термодинамических параметров для описания избыточных функций и усложнения термодинамического описания температурной зависимости не всегда приводят к лучшему согласованию между экспериментальными данными и результатами расчетов. Таким образом, стратегия оптимизации была направлена на получение наилучшей сходимости термодинамического описания с собранными данными, опубликованными в научной литературе по фазовым равновесиям и термодинамическим свойствам, используя минимальное число параметров феноменологических моделей. Обобщенный « χ^2 »— метод [3] был использован в процессе оптимизации и отбора наиболее оптимальной модели посредством метода поиска глобального минимума для зависимости минимальных значений функций цели, рассчитанных для разных моделей, от количество оптимизируемых параметров модели

$$\chi^{2} = \sum_{i=1}^{k} \left[\frac{\alpha_{i.cal.} - \alpha_{i.exp.}}{\delta \alpha_{i.exp.}} \right]^{2} \cdot (N - p - 1)^{-1}$$
(1)

В уравнение (1) N — полное число экспериментальных точек, p — число параметров для рассматриваемых феноменологическийх моделей. Иными словами, реализация уравнения (1) позволяе осуществить поиск минмума из минимальных значений функций цели среди разных исследованных моделей. В работе был проведен проведен критический сбор и анализ литературы по системе Fe-Y-Zr-O. На основе которого, были собраны все необходимые термодинамические описания бинарных и тройных подсистем. Проведено исследование тройных систем Fe-Y-Zr и Fe₂O₃-Y₂O₃-ZrO₂. На основе полученных данных получено интерполяционное термодинамическое описание системы Zr-Fe-Y-O. Изотемическое сечение четырехкомпонентной системы при 800 К представлена на Рисунке 1.

Секция I: Конструкционные материалы



Рис.1 Расчет изотермического сечения диаграммы состояния системы Fe-Y-Zr-O при 800K

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении ДТА-ТГА экспериментов институту материаловедения при техническом университете Фрайбергской горной академии, сотрудникам Г.Б. Савиных и Б. Валь.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530

- 1. Granovsky M.S., Arisd D., Intermetallic phases in the iron-rich region of the ZrFe phase diagram //Journal of Nuclear Materials, 1996, № 229, C. 29-35.
- 2. Stein F., Sauthoff G., Palm M., Experimental Determination of Intermetallic Phases, Phase Equilibria, and Invariant Reaction Temperatures in the Fe-Zr System //Journal of Phase Equilibria, 2002, том 23, № 6, С. 480-494.
- 3. Udovsky A.L., Computer modelling of phase diagrams, thermodynamic properties, and structure of multicomponent systems //Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Metally, 1990, № 2, C. 136-157.

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ И Г-AL₂O₃ (НАФЕН), МОДИФИЦИРОВАННОГО ТРИМЕТОКСИАЛЛИЛСИЛАНОМ NANOCOMPOSITES BASED ON ETHYLENE-PROPYLENE COPOLYMERS AND Г-AL₂O₃ (NAFEN) MODIFIED BY TRIMETOXYALLYLSILANE

Саратовских С.Л.¹, Панин А.Н.¹, БабкинаО.Н.¹, Файнгольд Е.Е.¹, Жарков И.В.¹, Бравая Н.М.¹, Кондрашов С.В.², Пыхтин А.А.² Saratovskikh S.L.¹, Panin A.N.¹, Babkina O.N.¹, BravayaN.M.¹, Faingol'd E.E.¹, Zharkov I.V.¹, Kondrashov S.V.², Pihtin A.A.²

¹Россия, Институт проблем химической физики РАН, ssl@cat.icp.ac.ru ² Россия, Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов

Известно, что модификация наполнителей силанами позволяет улучшить межфазную адгезию между полимерной матрицей и хорошо диспергированными в ней частицами наполнителя, что приводит к улучшению эксплутационных свойств композитов [1]. В работе исследовалось влияние нановолокон γ–Al₂O₃ (I ~100-200 нм и d ~10-20 нм, Нафен, NAFEN[™]), модифицированных триметоксиаллил силаном (TMAC) на свойства получаемых с их участием этилен-пропиленовых нанокомпозитов. Модификацию силаном осуществляли двумя способами: (1) обработкой Нафена TMAC в среде водно-спиртового раствора аммиака; (2) обработкой Нафена силаном в среде «сухого» толуола по методике [2].

Было обнаружено (по данным EDX), что при модификации γ –Al₂O₃ первым способом на поверхности носителя закрепляется больше аппрета, чем при модификации вторым способом, но выше и вероятность образования нежелательных силоксановых структур (SiOSi). Проведены сополимеризации этилена с пропиленом на металлоценовой каталитической системе *rac*-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂/изобутилалюмоксан в присутствии варьируемого количества модифицированного нанонаполнителя. Нанонаполнитель непосредственно перед введением в реакционнею среду диспергировали ультразвуком в толуоле. Получены нанокомпозиты с содержанием наполнителя 0.2 – 1.7 вес. %. Замечено, что повышение содержания наполнителя сопровождается понижением содержания пропиленовых звеньев в сополимере.

Обнаружено, что применение ТМАС для модификации Нафена в сравнении с ранее применявшимися в наших работах с триметоксивинил силаном (TMBC) и триметоксиоктенил силаном (TMOC)[3,4], приводит к улучшению теплофизических и механических свойств композита. Степень наполнения, состав и физикомеханические свойства нанокомпозита при прочих равных условиях зависят от способа и условий модификации. Увеличение степени наполнения и уменьшение содержания сомономера, приводит к увеличению модуля, предела текучести, степени удлинения до разрыва и напряжения при разрыве. Применение наполнителя, приготовленного по второму способу, вписывается в эту зависимость, несмотря на значительно меньшее содержание аппрета в наполнителе. При одинаковом составе сополимера, диаграммы растяжения образцов с различным наполнением отличаются только наклоном участка упрочнения.

Наиболее хорошие физико-механические характеристики получены при степени наполнения 1.7%, при которой прочность на разрыв достигает 25 МПа при относительном удлинении 1150%.

Полученные данные и сравнение свойств со свойствами нанокомпозитов с наполнителями, обработанными ТМОС и ТМВС, дает возможность сделать предположение, что улучшение физико-механических свойств композитов, полученных с использованием Нафена, модифицированного ТМАС, наряду с равномерным распределением наполнителя в полимерной матрице, связано с возможным участием ТМАС в процессе сополимеризации как сомономера. Работа выполнена при поддержке РФФИ (Грант 18-29-03253 мк) и частично по государственному заданию Министрства науки и высшего образования РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ares A., Lasagabaster A., Abad M.J., Noguerol R., Cerecedo C., Valcárcel V., Caamaño J.M., Guitián F.// Journal of Composite Materials, 2014, Vol. 48, P. 3141-3151.
- 2. Yang D., Paul B., Xu W., Yuan Y., Liu E., Ke X., Wellard R. M., Guo Ch., Xu Y., Sun Y., Zhu H.// Water research, 2010, Vol.44, P 741–750
- 3. Bravaya N.M., Saratovskikh S.L., Panin A.N., Faingol'd E.E., Zharkov I.V., Babkina O.N., Vasil'ev S.G., Bubnova M.L., Volkov V.I., Lobanov M.V.// Polymer, 2019, Vol. 174-P. 114.
- 4. Bravaya N.M., Galiullin A.N., Saratovskikh S.L., Panin A.N., Faingol'd E.E., Vasil'ev S.G., Bubnova M.L., Volkov V.I. // J. Appl.Polym.Sci., 2017, Vol 134, 44678.

ПЛОТНАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ DENSE CERAMICS BASED ON SOLID SOLUTIONS

Сенина М.О., Ульянова А.В., Лемешев Д.О.

Senina M.O., Ulyanova A.V., Lemeshev D.O.

Россия, ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», e-mail: snnmarina@rambler.ru

Получение высокоплотной беспористой керамики является актуальным вопросом материаловедения. Такую керамику практически невозможно синтезировать без применения специальных уплотняющих добавок, механизм действия которых может быть различен.

Кроме того, в современной технологии на первое место при создании высокотемпературных функциональных материалов выходит вопрос снижения температуры спекания. Особенно сильно это касается материалов, при спекании которых реализуется твердофазный механизм массопереноса, когда образование в процессе высокотемпературной обработки жидкой фазы нежелательно.

С целью более эффективного проведения процесса и снижения температур применяются специальные спекающие добавки, не образующие жидкую фазу и вступающие с основным соединением в реакции дефектообразования, в ходе которых в кристаллической решетке образуются различного вида вакансии, способствующие более интенсивному массопереносу.

Вопросам дефектообразования в керамике посвящено значительное количество работ, имеется большое число схем прохождения процесса. Несмотря на это проблема образования твердых растворов на настоящий момент не является изученной до конца.

Остается актуальным исследование закономерностей влияния на образование дефектов в кристаллических решетках природы модификатора, технологического режима, при котором осуществляется введение добавки в шихту, режима термической обработки, обеспечивающей полноту прохождения дефектообразования.

В частности, интерес представляет керамика из алюмомагниевой шпинели, подбор уплотняющих, эффективных и недорогостоящих добавок к которой является актуальной задачей.

Модифицирующие добавки, образующие твердые растворы, являются наиболее перспективными для управления процессом твердофазного спекания, а именно, конечной стадией спекания, на которой происходит формирование микроструктуры керамики. Это происходит благодаря регулированию концентраций вакансий в кристаллической решетке соединения при введении модифицирующих добавок с зарядом катиона отличным от основного, в результате чего происходит возникновение катионных или анионных вакансий [1].

Известно, что в гетероионных материалах, к числу которых и относится шпинель, скорость спекания управляется диффузией либо катиона, либо иона кислорода. Спекающая добавка увеличивает концентрацию именно тех дефектов, которые отвечают за ограничение скорости спекания. Но, к сожалению, установить конкретный тип дефекта, отвечающего за данную стадию, практически невозможно.

Вводя растворимые добавки можно достичь образования твёрдых растворов внедрения или замещения. Это возможно в случае, когда параметры решеток основного соединения и добавки имеют довольно близкие значения, то есть различие ионных радиусов катионов не более 15 %, возможно совпадение зарядов катионов оксидов в твердом растворе. Образование растворов внедрения возможно в том случае, когда размер катиона добавки меньше основного [2].

В работах [3, 4] экспериментально подтверждено, что применение добавок, образующих твердые растворы, значительно ускоряет спекание, при том, что удаление пор происходит прежде, начнется рост кристаллов, что позволяет получать материал беспористым и прозрачным. Исходя из вышесказанного, можно заключить, что при спекании оксидных материалов процессы удаления пор и роста кристаллов разделены. Спекание порошка осуществляется на конечной стадии подстройкой границ при деформации частиц за счет довольно интенсивной объемной диффузии, благодаря действием добавки, которая образует твердый раствор. В заготовке практически нет роста кристаллов прежде полного припекания частиц, ввиду потока вакансий по направлению к поверхности частиц от пор, который препятствует переходу атомов с поверхности кристаллов с одного на другой. Описанный механизм — действие добавки как ограничителя роста кристаллов во время удаления пористости. Лишь только после этого начинается интенсивный рост кристаллов.

Однако, образование твердого раствора предполагает, что скорость спекания значительно повышается в сравнении со скоростью роста кристаллов, ввиду резкого повышение растворенной добавкой коэффициента диффузии. Здесь решающую роль играет не столько ограничение роста кристаллов, сколько довольно интенсивный процесс удаления пор на конечной стадии спекания, в то время, как частицы еще деформируясь диффузионно, подстраиваются друг к другу, в то время как рост кристаллов не происходит благодаря потоку вакансий по поверхности частиц от пор, заполняющихся ими. Так, за высокую диффузионную подвижность частиц отвечают добавки, которые растворяются в кристаллической решетке, тем самым способствуя повышению концентраций вакансий на несколько порядков по сравнению с равновесной, и, как следствие, наблюдается наибольшая плотность и прозрачность материалы при условии сохранения монофазности.

Эффект влияния добавок значительно усиливается при введении в матрицу соединений, образующих твердые растворы изовалентного и гетеровалентного замещения. Единственным ограничением в данном случае является то, что добавки не должны реагировать друг с другом с образованием соединения.

Для соединений, которые представлены кубической кристаллической решеткой, выявлено, что степень роста кристаллов в керамических материалах зависит от знака изменения параметра кристаллической решетки основного оксида. Если параметр решетки при введении добавки уменьшается, то размеры кристаллов, по сравнению с чистым оксидом, также уменьшаются, и наоборот, при увеличении параметра решетки твердого раствора наблюдается значительный рост кристаллов. Эта зависимость справедлива для всех оксидов и их соединений, имеющих кубическую кристаллическую решетку [5].

Все, за некоторым исключением, добавки, которые вводят в систему MgO — Al₂O₃, обеспечивают удаление практически всей пористости, среди них есть те, которые образуют твердые растворы в одной из подрешеток

Секция I: Конструкционные материалы

шпинели. Сравнительно недавно появилась возможность создания таких условий введения добавок в получаемый материал, чтобы они растворялись в подрешетке того оксида, с которым добавка образует твердый раствор. Если введение добавку осуществлять свыше 100 %, то растворение ее в какой-либо подрешетке будет способствовать образованию вакансий по аниону или катиону в другой подрешетке. Благоприятное воздействие на процесс уменьшения или полное удаление пористости имеют добавки, введение которых значительно повышает концентрацию вакансий в подрешетке Al₂O₃ за счет их растворения в подрешетке MgO [6].

Так, чтобы добиться высокой плотности керамики MgO·Al₂O₃, вводят Y₂O₃, Cr₂O₃; CaO, MgO, Sc₂O₃, SrO, оксиды редкоземельных элементов. Оксид иттрия имеет некоторую растворимость в MgO, Cr₂O₃, Al₂O₃, CaO в MgO, MgO в Al₂O₃, Sc₂O₃ растворяется в обоих оксидах, составляющих соединение, SrO должен растворяться в MgO, также применяются оксиды некоторых P3Э, например, Nd₂O₃ [7], Eu₂O₃ [8], Sm₂O₃ [9]. Так, при введении Y₂O₃ в MgO·Al₂O₃ возможно образование твердого раствора по схеме:

$$Y_2O_3 \xrightarrow{MgO\cdot Al_2O_3} \mathbf{2}Y_{Mg}^{\bullet} - V_{Mg}^{\prime\prime} + \mathbf{2}V_{Al}^{\prime\prime\prime} + \mathbf{3}V_o^{\bullet\bullet} + Mg_{Mg}^{\times} + \mathbf{3}O_o^{\times}$$

В данном случае образуются катионные и анионные вакансии в подрешетке магния. Обычно оксид иттрия вводят в количестве 0,1 — 0,2 мас. %, что достаточно для обеспечения высокой концентрации дефектов в кристаллической решетке, а, следовательно, и увеличения степени спекания. В алюмомагнезиальной шпинели катионы алюминия диффундируют значительно медленнее катионов магния, поэтому целесообразно введение добавок, которые увеличивают концентрацию медленно диффундирующего иона, приводя к повышению скорости спекания [10].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что необходимо выбирать материал модифицирующей добавки так, чтобы она входила в твердый раствор. В случае образования гетеровалентных твердых растворов необходимое количество добавок может варьироваться от 0,1 до 5 мол. %; изовалентных — от 15 до 30 мол. %. При изовалентном замещении можно использовать оксиды элементов, которые расположены в одной подгруппе таблицы Д.И. Менделеева или же (для имеющих заряд катиона +3) оксидов оксиды редкоземельных элементов. Для гетеровалентных используют оксиды элементов соседних подгрупп, или РЗЭ. Особый интерес вызывает видимый заметный эффект при использовании оксидов, чьи катионы имеют довольно большие различия в ионных радиусах, что и обеспечивает возникновение в решетке основного оксида значительных напряжений, благоприятно влияют на процессы диффузии [11].

Особенно благоприятно действуют на процесс удаления пористости те добавки, которые растворяются в подрешетке магния и создают поэтому высокую концентрацию вакансий в подрешетке алюминия [5]. Такой добавкой может быть оксид скандия или галлия.

Перечисленные выше добавки играют большую роль в образовании твердых растворов в обеих подрешетках шпинели с возникновением вакансий, что обеспечит на этапе спекания достижение плотности близкой к теоретической, что позволяет получать керамику с высоким уровнем светопропускания. Световыход керамики из шпинели может достигать до 85 % в видимой области излучения [12].

Несмотря высокую эффективность действия добавок РЗЭ, они являются крайне невыгодными в экономическом плане, так как малодоступны ввиду высокой себестоимости, так, для некоторых элементов цена может достигать нескольких тысяч долларов за грамм. Поэтому актуальной является разработка более дешевых аналогов, которые будут действовать наравне с оксидами редкоземельных элементов.

На основании комплексного анализа свойств алюмомагнезиальной шпинели, оксида магния и оксидов различных металлов, которые часто используются в качестве добавок, можно обосновать целесообразность использования в качестве активатора процесса спекания, чтобы в дальнейшем получить плотную керамику, добавки оксида галлия. При выборе добавки прежде всего стоит обратиться к диаграммам состояния. Диаграмма состояния трехкомпонентной системы MgO - Al₂O₃ - Ga₂O₃ представлена на рис. 1 [13].



Рис. 1 Диаграмма состояния трехкомпонентной системы MgO - Al₂O₃ - Ga₂O₃[13].

Авторами работы [13] была изучена система MgAl₂O₄ – Ga₂O₃ (рис. 2) и фазовые равновесия в ней. Зависимости параметров решетки, объема элементарной ячейки и пикнометрической плотности от концентрации линейны практически во всем диапазоне от 0 до 100 мол. % MgGa₂O₄, что указывает на образование непрерывного твердого раствора. Температура плавления MgAl₂O₄ составила 2135 ± 20 °C, что довольно близко к теоретическим значениям.



Рис. 2 Фазовая диаграмма системы MgAl₂O₄ – Ga₂O₃[13].

Поскольку алюмомагнезиальная шпинель содержит катионы различной валентности, добавка Ga₂O₃ будет осуществлять как гетеровалентное (с магнием), так и изовалентное (с алюминием) замещение. Согласно [14] ионные радиусы катионов составляют: Al³⁺ – 0,062 нм; Mg²⁺ – 0,086 нм; Ga³⁺ — 0,076 нм. Таким образом, ионный радиус галлия меньше радиуса магния, что может привести к созданию дефектов внедрения в кристаллической решетке алюмомагнезиальной шпинели. Создаваемые дефекты в кристаллической решетке способствуют повакансионному удалению пор из материала.

Схема дефектообразования при реакции оксида галлия с алюмомагниевой шпинелью может быть представления следующим образом:

$$\mathbf{Ga}_2 \ O_3 \xrightarrow{Mg0 \cdot Al_2O_3} 2Ga_{Mg}^{\cdot} + V_{Mg}^{\prime\prime} + \mathbf{3}V_{Al}^{\prime\prime\prime} + \mathbf{3}V_o^{\cdot\cdot} + \mathbf{3}O_o^{\mathrm{x}} + Mg_{Mg}^{\mathrm{x}}$$

Оксид галлия имеет и отрицательные стороны в качестве добавки. Он довольно неустойчив при низких температурах, при обжиге в вакууме может происходит изменение валентности катиона с резким понижением

температуры плавления, а в воздушной атмосфере спекание происходит довольно сложно. Тем не менее, он попрежнему представляет интерес в качестве модифицирующей добавки.

Большое влияние оказывает технология применения оксида галлия в качестве уплотняющей добавки для керамики из алюмомагниевой шпинели. Так, в данной были рассмотрены 2 способа введения добавки в шпинель: в одном случае непосредственно в синтезированный порошок шпинели, в другом — в прекурсор порошка шпинели. При введении добавки в порошок АМШ средняя плотность образца оказалась выше, чем при добавлении в прекурсор, и составила 91 % от теоретической, что может быть связано с более полным прохождением реакции дефектообразования и формирования твердого раствора с кубической решеткой.

Работа выполнена при финансовой поддержке РХТУ им. Д. И. Менделеева. Номер проекта 2020-21.

- 1. Левит Б. Е., Третьяков Ю. Д., Летюк Л. М., Физико-химические основы получения, свойства и применение ферритов. М.: Металлургия, 1979. 472 с.
- 2. Уэрт Ч. А., Томсон Р. М., Физика твердого тела. М.: Мир, 1969. 567 с.
- 3. Лукин Е. С., Глазачев В. С., Боровкова Л. Б., О некоторых вопросах технологии прозрачной керамики на основе Y₂O₃ // Огнеупоры, 1978, № 3. С. 44-48.
- 4. Лукин Е.С., О влиянии методов синтеза и условий подготовки порошков оксидов в технологии высокоплотной и прозрачной керамики // МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1974, № 123. С. 5-16.
- 5. Лукин Е.С., Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Ч. II. Обоснование принципов выбора модифицирующих добавок, влияющих на степень спекания оксидной керамики // Огнеупоры и техническая керамика, 1996, № 3. С. 2-13.
- 6. Лукин Е.С., Попова Н.А., Павлюкова Л.Т., Прозрачная керамика из алюмомагнезиальной шпинели // Тезисы докладов «V Международная конференция Российского химического общества им. Д.И. Менделеева», 2013. С. 28-29.
- Golyeva E.V., Vaishlia E.I., Kurochkin M.A etc., Nd³⁺ concentration effect on luminescent properties of MgAl₂O₄ nanopowders synthesized by modified Pechini method // Journal of Solid State Chemistry, 2020, Vol. 286. P. 121-276.
- Zisheng Wang, Shihui Jiao, Ye Xu etc., Effects of heat-treatment on photoluminescence properties of MgAl₂O₄:Eu³⁺ red phosphors synthesized by a solution combustion method // Journal of Luminescence, 2019, Vol. 211. P. 108-113.
- Xinming Re, Beiyue Ma, Guangli Zhan etc., Preparation and properties of MgAl₂O₄ spinel ceramics by double-doped Sm₂O₃-(Y₂O₃, Nb₂O₅ and La₂O₃) // Materials Chemistry and Physics, 2020, Vol. 252. P. 123-309.
- 10. Сокол В.А., Рохленко Д.А., Бромберг А.В., Алюмомагниевая шпинель для прозрачной керамики: обзорная информация. Серия: реактивы и особо чистые вещества. М.: НИИТЭХИМ, 1978. 35 с.
- 11. Бакунов В. С., Беляков А. В., Лукин Е. С., Шаяхметов У. Ш., Оксидная керамика: спекание и ползучесть: Учебное пособие. М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2007. 583 с.
- Лукин, Е.С., Попова Н.А, Глазачев В.С. и др., Технология, свойства и применение оптически прозрачной оксидной керамики: перспективы развития // Конструкции из композиционных материалов, 2015, №3. С. 24-36.
- 13. Katz J., Roy R., Exsolution of β-Ga₂O₃ crystalline solutions in the system MgAl₂O₄-Ga₂O₃ // J. Am. Ceram. Soc., 1965, Vol. 48, № 9. P. 450-452.
- 14. Химическая энциклопедия: В 5 т.: т. 1-3 / Ред. кол.: Кнунянц И.Л. (гл. ред.) и др. М.: Сов. Энциклопедия, 1988. 623 с.

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ДЛЯ АТОМНОЙ ОТРАСЛИ

Сергиенко К.В., Морозова Я.А. Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, shulf@yandex.ru

Прогресс техники в значительной степени зависит от применения конструкционных материалов с улучшенными показателями эксплуатационных свойств. Из металлов и сплавов наиболее перспективными видятся титановые сплавы [1, 2]. Благодаря высокому уровню механических свойств, коррозионной стойкости в большинстве агрессивных сред и ряда иных уникальных свойств, титановые сплавы [3, 4] нашли широкое применение в аэрокосмической технике, судостроении, химическом машиностроении и энергетике, в том числе атомной.

Критическим элементом атомных энергетических установок, работоспособность которого ограничивает срок службы всей установки, является трубная арматура теплообменных аппаратов. Традиционно применяемые медные, медно-никелевые и коррозионностойкие стали аустенитного класса из-за эксплуатации в условиях высокой температуры и агрессивной среды не обеспечивают максимального ресурса работоспособности, требуют частичного ремонта и замены.

Важной проблемой энергетики является повышение надежности и безопасности эксплуатации теплообменного оборудования путем обеспечения высокой коррозийной стойкости трубных систем в средах с борной кислотой, абразивными взвесями и ионизационным излучением.

Существуют различные требования к разрабатываемым материалам по коррозионной стойкости, механическим свойствам, технологичности. Перспективными являются титановые сплавы. Легирующие титан элементы должны быть выбраны таким образом, что растворяясь в основном металле, не только должны повышать прочность химической связи атомов в решетке трердых растворов, но и образовывать на поверхности стойкие, когерентно связанные с основным металлом оксидные защитные пленки.

Целью работы является подбор требуемых составов сплава титана, молибдена, ниобия и циркония, обеспечивающих высокий ресурс в условиях радиации и высокой температуры и разработка технологии получения. В задачи этапа включены: 1. Выполнение литературного обзора, патентного поиска для использования актуального мирового опыт в разработке подобных сплавов; 2. Отработка технологии изготовления образов сплавов системы TiMoNbZr, а также изучение влияния технологии изготовления образцов на структуру и однородность материала.

- Sevostyanov, M. A., Baikin, A. S., Shatova, L. A., Nasakina, E. O., Berezhnov, A. V., Gudkov, S. V., ... & Kolmakov, A. G. (2018, September). Biocompatibility of the Ti 81 Nb 13 Ta 3 Zr 3 Alloy. In *Doklady Chemistry* (Vol. 482, No. 1, pp. 204-206). Pleiades Publishing, DOI: 10.1134/S0012500818090045
- Nasakina, E. O., Sevostyanov, M. A., Mikhaylova, A. B., Baikin, A. S., Sergienko, K. V., Leonov, A. V., & Kolmakov, A. G. (2016, February). Formation of alpha and beta tantalum at the variation of magnetron sputtering conditions. In *IOP Conference Series-Materials Science and Engineering* (Vol. 110, p. 012042), DOI: 10.1088/1757-899X/110/1/012042
- 3. Nnamchi, P. S. (2016). First principles studies on structural, elastic and electronic properties of new TiMoNbZr alloys for biomedical applications. *Materials & Design*, *108*, 60-67.
- 4. Gorynin, I. V., Karzov, G. P., Markov, V. G., & Yakovlev, V. A. (1999). Structural materials for atomic reactors with liquid metal heat-transfer agents in the form of lead or lead—Bismuth alloy. *Metal Science and Heat Treatment*, *41*(9), 384-388.

ПРОЧНОСТЬ И ПАРАМЕТРЫ ГОРЕНИЯ ПОРОШКОВЫХ КОМПАКТОВ NI-AL STRENGTH AND COMBUSTION PARAMETERS OF NI-AL POWDER COMPACTS

Серопян С.А., Сайков И.В., Алымов М.И. Seropyan S.A., Saikov I.V., Alymov M.I.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, stepan.seropyan@mail.ru

Конструкционные реакционные материалы (КРМ) — это, как правило, порошковые компакты, которые инертны в нормальных условиях, но при высокоскоростном ударе и/или нагреве способны к интенсивной экзотермической химической реакции [1-2]. Способность к такому роду превращений обусловлена их составом, площадью контакта между частицами, температурой, скоростью, методом приложения внешнего давления и другими факторами. В качестве КРМ могут выступать порошковые смеси металлов, их оксидов, неметаллов и фторполимеров [3]. КРМ должны обладать достаточно высокой прочностью, температурой и скоростью горения в заданных условиях. Как известно из литературы, вышеперечисленные материалы обладают высокими экзотермическими свойствами, но, как правило низкой, прочностью.

В качестве реагентов выбраны порошки алюминия (АСД-1) и никеля (ПНК-УТ-3) в стехиометрическом соотношении. Смешивание порошков проводилось в смесителе типа «Турбула» с отношением массы стальных шаров к массе порошка 5:1 при скорости вращения барабана 25 об/мин в течение 12 часов. В ряде экспериментов в смесь добавлялся порошок фторопласта Ф-4НТД-2, содержание которого изменялось в диапазоне значений от 1 до 25 масс. %. При помощи одностороннего изостатического прессования из смесей формировались образцы в виде параллелепипеда со сторонами 20×5×5 мм с относительной плотностью от 0,7 до 0,98. Давление прессования образцов варьировалось от 3 до 12 МПа. Для повышения прочности был разработан технологический процесс армирования образцов непрерывными борными и вольфрамовыми волокнами с диаметром 140 мкм и 300 мкм соответственно. Оптимизация схемы армирования проводилась опытным путем. Часть образцов подвергалась термической обработке (ТО) в воздушной среде в течение 1-3 часов при температурах от 300 до 550 °C. При помощи дифрактометра ДРОН-3М анализировался фазовый состав образцов, прошедших ТО. Исследования прочностных свойств, а именно временного сопротивления на изгиб, проводились методом трехточечного изгиба по ГОСТ 25282-93 (рисунок 1).



Рис. 1 Испытание образцов на изгиб

Исследования температуры воспламенения проводились по методике, описанной в работе [4]. Скорость горения измерялась при помощи термопар, установленных в образец на равноудалённом расстоянии от концов образца, на расстоянии 10 мм друг от друга, а также посредством видеосъемки.

Прочность компактов ожидаемо линейно возрастает с увеличением плотности, так максимальная прочность компактов Ni-Al без добавок достигает 35 МПа при относительной плотности 0,83, дальнейшее увеличение плотности без технологических добавок на легком оборудовании невозможно. Армирование борными волокнами повышает прочность до 65 МПа, а при добавлении 1 масс. % фторопласт — до 80 МПа. Добавление фторопласта снижает коэффициент трения между частицами порошка, а также о стенки матрицы,

тем самым снижая давление прессования и увеличивая относительную плотность образцов до 0,9. При армировании вольфрамовыми волокнами прочность достигает 110 МПа. Дальнейшее увеличение содержания фторопласта (более 5 масс. %) ухудшает сцепление между частицами порошка в компакте и тем самым снижает прочность до 45 МПа.

Испытания термообработанных образцов показали, что наибольшая прочность до 100 МПа достигается при температуре 500-550 °C, но при этом происходит частичный синтез с образованием интерметаллидов: Ni₂AI₃, NiAI₃. Такой эффект TO негативно сказывается на реакционной способности системы. В этом плане наиболее оптимальной является температура 400 °C, так как происходит минимальный синтез компонентов и при этом прочность значительно возрастает, что показано в таблице 1.

Температура воспламенения компактов Ni-Al составила 670-700 °C, что согласуется с литературными данными [5], а горения 1450-1500 °C. Введение фторопласта до 10 масс. % не изменяло температуры воспламенения и горения, но значительно влияло на интенсивность химической реакции, а именно на выделение газовых продуктов. Температура воспламенения оставалась стабильной при TO до 300 °C, но начиная с TO при 400 °C и до 550 °C она линейно возрастает с 720 °C до 980 °C соответственно. Скорость горения компактов Ni-Al без добавок составила 55 мм/с, с борными волокнами – 30 мм/с, а с вольфрамовыми волокнами – 70 мм/с, что, видимо, связанно с высокой теплопроводностью вольфрамовых волокон и вдвое большим диаметром в сравнении с борными волокнами. Скорость горения с 1 масс. % фторопласта – 150 мм/с, при дальнейшем увеличении его содержания и плотности скорость горения снижается до 5 мм/с при 25 масс. %.

Тип добавки	Без добавок			Борные волокна		Вольфрамовые	
						волокнами	
Температура, °С	300	400	500	550	400	500	400
Время выдержки, ч	Временное сопротивление на изгиб σ, МПа						
1	13	47	92	90	42	70	93
2	22	54	82	99	44	80	99
3	20	44	68	101	40	58	112

Таблица 1. Прочность образцов Ni-AI с различными добавками и режимами TO

Исследование выполнено в рамках крупного проекта по проведению фундаментальных научных исследований по приоритетным направлениям, определяемым Президиумом Российской академии наук (КП № 22) «Перспективные физико-химические технологии специального назначения».

- 1. Imkhovik N.A., Svidinsky A.V., Smirnov A.S., Yashin V.B., Foreign investigations of new high-density reactive materials for different advanced munitions // Combustion and Explosion. 2017, volume 10. № 1. P.93-101.
- Wu J.X., Fang X., Gao Z.R., Wang H.X., Huang J.Y., Wu S.Z., Li Y.C., Investigation onmechanical properties and reaction characteristics of AI-PTFE composites with different AI particle size // Advances in Materials Science and Engineering. 2018. volume 2018. P.1-10.
- 3. Zhang X.f., Shi A.S., Qiao L., Zhang J., Zhang Y.G., Guan Z.W., Experimental study on impact-initiated characters of multifunctional energetic structural materials // Journal of Applied Physics, 2013, volume 113. № 8. P.083508.
- 4. Vadchenko S.G., Alymov M.I., Saikov I.V., Ignition of Some Powder Mixtures of Metals with Teflon // Inorganic Materials: Applied Research., 2018, volume 9. № 3. P.517-522.
- 5. Гаспарян А. Г., Штейнберг А. С. Макрокинетика взаимодействия и тепловой взрыв в смесях порошков Ni и AI // Физика горения и взрыва. 1988, том 24. №. 3.С. 67-74.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ И ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ УЛЬТРАВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ MB2-SIC

CURRENT PROBLEMS AND DEVELOPMENT TRENDS OF ULTRA-HIGH TEMPERATURE CERAMIC MATERIALS MB2-SIC

Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Sevastyanov V.G., Kuznetsov N.T.

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

Разработка перспективных высокоскоростных летательных аппаратов, для которых свойственны острые кромки крыльев и носовых частей, ставит перед материаловедами всего мира проблему создания керамических материалов, способных выдерживать аэродинамический нагрев до температур ~2500-2700°С. Керамические материалы на основе диборидов циркония или гафния, допированные карбидом кремния, признаны крайне привлекательными благодаря уникальному сочетанию свойств — высокой температуре плавления компонентов и фазовой стабильности в широком интервале температур, высоким значениям теплопроводности, неплохим механическим характеристикам, а также окислительной стойкости, в том числе и под воздействием атомарного кислорода [1-3].

Тем не менее, прочность и трещиностойкость керамических материалов на основе MB₂-SiC (M = Zr, Hf) трудно назвать оптимальными; существует острая потребность в повышении их надежности и обеспечении работоспособности в условиях термоциклирования. В связи с этим осуществляются активные исследования по введению упрочняющих компонентов различной химической природы и морфологии.

Рассмотрены исторические аспекты создания ультравысокотемпературных керамических материалов на основе MB₂-SiC, включая особенности теплообмена деталей с острой передней кромкой при взаимодействии с высокоскоростным потоком воздуха. Проанализированы развиваемые различными группами исследователей способы увеличения окислительной стойкости данных материалов и улучшения механических свойств. Показана эффективность введения армирующих волокнистых компонентов на примере углеродных волокон и нанотрубок, графена. Рассмотрены положительные и отрицательные эффекты модифицирования материалов указанного типа сверхтугоплавкими карбидами.

Представлены результаты экспериментального изучения стойкости к окислению модифицированных керамических материалов под воздействием сверхзвукового потока диссоциированного воздуха. Сформулированы перспективы развития исследований в данной области.

Работа выполнена при поддержке Российскойго фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00502).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Симоненко Е.П., Симоненко Н.П., Севастьянов В.Г., Кузнецов Н.Т., Ультравысокотемпературные керамические материалы: современные проблемы и тенденции // М.: ИП Коняхин А.В. (Book Jet), 2020. – 324 с. ISBN 978-5-6044439-0-3.
- Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S., et al. Reactive hot pressing of HfB₂–SiC–Ta₄HfC₅ ultra-high temperature ceramics // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 446–457. doi: 10.1134/S0036023620030146.
- 3. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Gordeev A.N., et al. The effects of subsonic and supersonic dissociated air flow on the surface of ultra-high-temperature HfB₂-30 vol% SiC ceramics obtained using the sol-gel method // J. Eur. Ceram. Soc. 2020. V. 40. № 4. P. 1093-1102, doi. 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.11.023.

СИНТЕЗ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА AL-TI SYNTHESIS OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITE MATERIAL AL-TI

Скачков В.М., Пасечник Л.А., Медянкина И.С., Бибанаева С.А., Яценко С.П. Skachkov V.M., Pasechnik L.A., Medyankina I.S., Bibanaeva S.A., Yatsenko S.P.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела УрО РАН, e-mail skachkov@ihim.uran.ru

Разрбатывая композиционные материалы (КМ), которые не являются механическими смесями, содержащие фазы различной природы от микро- до нано- уровня, которые позволяют менять эксплуатационные характеристики в широком диапазоне, можно придавать таким материалам уникальные свойства [1-4]. На телескопе HUBBLE, например, используются композиты алюминий-углерод, полученные по вакуумной технологии. Так же имеет актуальность вопросы коррозионной стойкости, особенно в агрессивных средах (нефтедобыча, морская вода, химические производства и др.). Современные темпы совершенствования техники, в том числе спортивной, транспортной, строительной, ядерной и авиакосмической, требуют расширения спектра конструкционных материалов, соответственно новых подходов к их созданию и кардинального улучшения свойств.

Дисперсионно-упрочненный КМ на основе алюминия, это алюминиевая матрица в которой равномерно распределены мелкодисперсные частицы, в данной работе это интерметаллическое соединение (ИМС) Al₃Ti. Синтезированные сплавы алюминия с титаном проводили методом высокотемпературных обменных реакций между фторидно-хлоридным расплавом щелочных элементов и диоксидом титана с металлическим алюминием при температурах 700-900 °C. Введение добавок AIF₃ или KHF₂ позволяет повысить извлечение переходных металлов из солевого расплава в расплав алюминия и проводить реакцию при более низкой температуре [5]. Полученные таким методом сплавы AI-Ti не могут иметь высокого содержания ИМС по причине малой растворимости титана при невысоких температурах синтеза. Осаждение ИМС из алюминиевых расплавов проводили отстойным центрифугированием при частоте вращения ротора 1000-2500 об/мин в течение 10-12 мин. на центрифуге OC-6MУХЛ4.2 [6], параметры центрифуги и образцов: расстояние от оси вращения до верха расплава в тигле R_b =120÷150 мм, то же до дна тигля R_g =200 мм, диаметр тигля $\emptyset_{\text{вн}}$ =40 мм, вязкость алюминия η_{AF} =3÷5 сПуаз.

Обычно содержание дисперсной фазы в композите 5-7 %, но методом центрифугирования ее содержание можно получить больше 10 %, предварительно увеличив содержание ИМС-образующего элемента. ИМС алюминия с переходными металлами, в данном случае с титаном удовлетворяют требования для обеспечения

максимальной эффективности: а) высокие температуры плавления; б) повышенная твердость; в) дисперсность; г) хорошая смачиваемость расплавом алюминия. Осажденные частички ИМС образуют равномерно распределенные в алюминиевой матрице микровключения (рис.1) упрочняющей фазы, изменение микротвердости по высоте распиленного слитка и начального сплава (AI-1 ат.%Ti), МПа: сплав – 580; верх – 390; донная часть – 2100.

Полученные данные по микротвердости показывают, что в области концентрирования ИМС (донная часть слитка) происходит упрочнение материала, за счет увеличения содержание титана (9,5 ат.%). Спектры рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для сплава алюминий-титан (верх и низ тигля) представлены на рис.2 и 3.

Проведенное исследование показало, что методом центрифугирования возможно получать дисперсионноупрочненные композиционные материалы на основе алюминия, микротвердость донной части слитка после центрифугирования алюминия содержащего титан имеет значение много выше начального сплава.



Рис.1 Граница у сплава AI-Ті, увеличение x25



Рис.2 Спектр РФлА сплава АІ-Ті (верх тигля)

Секция I: Конструкционные материалы



Рис.3 Спектр РФлА сплава АІ-Ті (нижняя часть тигля)

- 1. Кудрявцев П.Г., Кудрявцев Н.П., Фиговский О.Л. Растворимые соединения алюминия и нанокомпозитные материалы на их основе. Часть I // Нанотехнологии в строительстве. 2018. Том 10. № 1. С. 37-62.
- 2. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты. / А.Д. Помогайло, Г.И. Джардималиева. М.: Наука, 2015. 494 с.
- Глушко А.Н. Инновационные природоподобные материалы для агротехнологий в условиях перехода к VI технологическому укладу. // Материалы с заданными свойствами на переходе к новому технологическому укладу: химические технологии: сб. материалов I научно-технической конф. – Москва: (НИЦ «Курчатовский институт» - ИРЕА), 2018. С. 22.
- 4. Волков Г.М. Материаловедение: учебник для студентов высших учебных заведений / Г.М. Волков, В.М. Зуев. — М.: Издательский центр «Академия», 2008. 400 с.
- 5. Скачков В.М., Яценко С.П. Получение Sc, Zr, Hf, Y лигатур на основе алюминия методом высокотемпературных обменных реакций в расплавах солей // Цветные металлы. 2014. №3. С. 22-26.
- 6. Яценко С.П., Скачков В.М., Пасечник Л.А., Яценко А.С. Анализ включений в алюминиевых сплавах. // Технология металлов. 2013. №10. С. 17-23.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ SIC И SI₃N₄, ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ STUDY OF HIGH-TEMPERATURE OXIDATION RESISTANT CERAMICS BASED ON SIC AND SI₃N₄ OBTAINED BY THE METHOD OF SPARK PLASMA SINTERING

Сметюхова Т.Н., Ситников Н.Н., Хабибуллина И.А., Иванов А.В., Сивцова Г.В., Грешнякова С.В., Ашмарин А.А. Smetyukhova T.N., Sitnikov N.N., Khabibullina I.A., Ivanov A.V., Sivtsova G.V., Greshnyakova S.V., Ashmarin A.A. *Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», nanocentre@kerc.msk.ru, smetyukhova.t.n@yandex.ru*

Развитие авиакосмической техники требует разработки новых материалов для изготовления деталей и узлов, предназначенных для работы в окислительной среде в условиях механического нагружения при высоких температурах. Данные материалы должны обладать высокими температурной и окислительной стойкостями, малой плотностью, небольшим коэффициентом термического расширения, высокими механическими характеристиками, широкой доступностью и относительно низкой стоимостью. Наиболее перспективными считаются керамические материалы на основе карбида и нитрида кремния.

Карбид кремния α-SiC обладает высокой твердостью, стойкостью при высокой температуре и коррозионной стойкостью. Выше температуры 2300 °C карбид кремния термически разлагается. При взаимодействии с азотом при температурах выше 1400 °C образуется нитрид кремния Si₃N₄. При температуре выше 800 °C карбид кремния начинает взаимодействовать с кислородом. Скорость окисления карбида кремния существенно зависит от наличия в нём примесей. Нитрид кремния значительно превосходит многие тугоплавкие соединения и их сплавы по сопротивлению к окислению на воздухе при высоких температурах. Заметное взаимодействие нитрида кремния с кислородом начинается при температуре выше 900 °C. При этом образующаяся на поверхности материала плёнка из оксида кремния препятствует дальнейшему проникновению кислорода вглубь материала, тем самым защищая его от дальнейшего окисления и повреждений, тем самым сохраняя работоспособность изделия в условиях окислительной атмосферы при температурах более 900 °C и механических нагрузках [1-4].

Также известно, что свойства композиционных материалов (КМ) на керамической основе обладают более высокими прочностными и механическими характеристиками, чем монолитная керамика, за счет того, что граница раздела фаз материала матрицы и наполнителя создает препятствие для распространения трещины. Применение наноразмерных компонентов также повышает трещиностойкость и прочность материала, так как на наночастицах матрицы происходит торможение микротрещин. Преимуществом наноструктурированного КМ является возможность регулирования его свойств с помощью подбора составляющих компонентов, их количественного соотношения, равномерного распределения и ориентации наночастиц в объеме квазипластичного наноструктурированного композита.

Метод электроимульсного (искрового) плазменного спекания «Spark Plasma Sintering» (SPS) позволяет получать наноструктурную керамику и наноструктурные композиты высокой плотности благодаря быстрому нагреву за счёт прямого пропускания коротких импульсов постоянного тока при наружном механическом давлении, что способствует сокращению времени спекания до нескольких минут и препятствует росту зерна [5].

Целью данной работы было исследование окислительной стойкости при нагреве до 1600 °С композиционных материалов на основе SiC и Si₃N₄, полученных методом искрового плазменного спекания.

Для получения образцов методом SPS использовали порошок нитрида кремния размером частиц до 10 мкм, порошки карбида кремния двух фракций с размером частиц до 8 мкм и наноразмерный (300 — 600) нм.

На установке импульсного плазменного спекания FCT-HP D 25 с использованием графитовой фольги были получены образцы в виде таблеток диаметром 20 мм и высотой от 2 до 6 мм состава согласно таблице 1. Время

выдержки при температуре спекания 1800 °С и сжимающем давлении 20 кН составляло 20 мин. Процесс спекания проводили в атмосфере азота, чтобы не допустить разложения нитрида кремния.

Полученные спечённые образцы исследовали с помощью методов растровой электронной микроскопии (РЭМ) и рентгенофазового анализа (РФА). Согласно результатам РФА полученные образцы содержат фазы нитрида и карбида кремния, а также небольшое количество аморфного углерода, диффундированного из графитовой фольги. Из РЭМ-изображений поверхностей шлифов полученных образцов видно, что не происходит укрупнения исходных частиц порошка. Частицы сохраняют свои форму и размер. Для образцов, содержащих наноразмерный порошок карбида кремния, на крупных частицах (зёрнах) наблюдаются наноразмерные частицы карбида кремния. Также наноразмерный карбид кремния заполняет полости (поры) между крупными частицами нитрида и карбида кремния.

Исследование полученных образцов на высокотемпературную окислительную стойкость проводили с помощью дифференциально-сканирующего калориметра STA 449 F1 Jupiter фирмы NETZSCH. В тигли из оксида алюминия помещали небольшой кусочек таблетки. Нагрев проводили в атмосфере смеси воздуха и аргона (скорость потоков по 100 мл/мин) в диапазоне температур от 25 °C до 1200 °C со скорость нагрева 20 °C/мин и с 1200 °C до 1600 °C со скоростью нагрева 10 °C/мин. Полученные результаты представлены в таблице 1. На рисунке 1 представлены данные синхронного термического анализа образцов №5 и №7.

Nº	Состав	Стадия 1			Стадия 2				Стадия 3				Δm _{итог1} ,
обр		Τ _{н1} ,	Τ _{к1} ,	Δm ₁ , %	Τ _{н2} ,	Τ _{к2} ,	Δm ₂ ,	Т _{пика2} ,	Τ _{н3} ,	Т _{к3} , °С	Δm ₃ ,	Т _{пика3} ,	%
		°C	°C		°C	°C	%	°C	°C		%	°C	
Однокомпонентные													
1	Si_3N_4	-	-	-	-	-	-	-	600	1600	+15,0	1350;	+15,0
												1500	
2	SiC	-	-	-	-	-	-	-	700	1600	+7,0	много	+7,0
3	SiC _{нано}	390	520	+0,9	561	804	-13,8	635	820	1600	+10,9	-	-1,9
Смеси: Si ₃ N ₄ : SiC _{нано}													
4	50:50	350	550	+мало	590	722	-5,5	674	750	1600	+17,7	-	+12,2
5	25:75	330	530	+0,7	580	704	-9,3	621	730	1600	+21,8	1112	+13,2
6	75:25	380	580	+мало	600	670	-мало	646	700	1600	+18,7	1190 ;	+18,7
												1399	
Смеси: Si ₃ N ₄ : SiC : SiC _{нано}													
7	25:50:25	380	550	+мало	593	729	-6,2	668	750	1600	+17,1	-	+10,9
8	50:25:25	350	550	+0,7	587	687	-2,4	622	700	1600	+25,1	1147	+23,4

Таблица 1. Результаты исследования образцов на окислительную стойкость при нагреве до 1600 °C

По результатам проведённых исследований сделаны следующие выводы:

- процесс окисления образцов на основе SiC и Si₃N₄ зависит от температуры и имеет три стадии;

- итоговое увеличение массы образцов при окислении определяется процессом окисления, происходящим на третьей стадии при температурах выше 700 °C;

- увеличение содержания карбида кремния увеличивает убыль массы на второй стадии;

- для образцов, содержащих большое количество, наноразмерного карбида кремния характерно завершение процесса образования защитной оксидной плёнки, препятствующей дальнейшему окислению, до достижения температуры 1600 °C.

- в образце №5 завершился процесс образования защитной оксидной плёнки, а у образца №7 наблюдается наименьший прирост массы среди исследуемых образцов.

- введение наноразмерного карбида кремния в керамику способствует образованию защитного слоя, препятствующего дальнейшему окислению и разрушению материала, а также снижает прирост массы образца, связанный с количеством оксидной пленки.



Рис. 1. Синхронный термический анализ образцов №5 (а) и №7 (б)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Костиков В.И., Варенков А.Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. М.:Интермет Инжиниринг, 2003. 560 с.
- 2. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе.— М.: Металлургия, 1984.— 136 с.
- 3. Перспективные композиционные и керамические материалы : учеб. пособие / В.Б. Кульметьева, С.Е. Порозова, А.А. Сметкин.— Пермь: Изд-во Перм. нац. исслед. политехн. ун-та, 2013.— 276 с.
- 4. Косолапова Т. Я. Карбиды.- М.: Металлургия, 1968.- 300 с.
- 5. Кессель Х. У. Современные SPS-технологии на пути к производству новых материалов [Электронный pecypc].— URL: http://www.fct-systeme.de/uploads/files/20110208082651_Sintered-materials-on-the-way-to--cfi-Ber_DKG86_10-2009--Rus.pdf (дата обращения 2020-05-01).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ БЕТОНОВ И ИХ ВЛИЯНИЯ НА СНИЖЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПАУ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ STUDY OF THE STRENGTH OF PHOTOCATALYTIC CONCRETES AND THEIR EFFECT ON REDUCING THE PAH CONCENTRATION IN THE ENVIRONMENT

Сокольникова С. Р., Татаринов Д. А.

Sokolnikova S. R., Tatarinov D.A.

Россия, Калининградский государственный технический университет, sokolsofy@mail.ru

Перспективным направлением в строительстве является использование фотокаталитических бетонов (ФБ), которые снижают концентрации загрязняющих веществ в воздухе, а также обладают свойством самоочищения поверхности. Реакции разложения веществ происходят благодаря фотокатализу (фотокаталитическим реакциям) под воздействием светового излучения. В качестве фотокатализатора чаще всего используют наночастицы диоксида титана (TiO₂). Технология изготовления ФБ не отличается от обычных бетонов и не требует дополнительного оборудования. Как правило, фотокатализатор добавляется в сухую смесь в отношении 0,25 - 5

мас.%. Этот вид бетонов уже несколько десятилетий используются в строительстве в США, Японии, Бельгии, Италии и Франции. В связи с перспективами использования и развитием ФБ в 2016 году опубликован документ, регламентирующий его использование в России, ГОСТ Р 57255-2016 «Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия» [1].

В настоящей работе исследовано влияние фотокаталитической добавки TiO₂ на снижение концентрации полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в окружающей среде. ПАУ - органические загрязнители, обладающие высокой токсичностью, мутагенностью и канцерогенностью. Повышенное содержание ПАУ в окружающей среде обусловлено, главным образом, источниками антропогенного происхождения: выхлопные газы и выбросы в атмосферу от промышленных предприятий. Содержания ПАУ, превышающее предельно допустимые концентрации, регулярно фиксируются во многих крупных городах, в связи с чем требуется разработка экономичного и эффективного метода для разложения веществ группы ПАУ [2-3].

Хорошие результаты при окислении загрязняющих веществ, в том числе ПАУ, показывает фотокатализатор TiO₂ [4]. Среди других фотокатализаторов он является наиболее широко используемым благодаря высокой степени фотоактивности, химической стабильности, нетоксичности и низкой стоимости. В работах [5-6] доказано, что фотокатализатор TiO₂ эффективно разлагает автомобильные выхлопы, в частности крайне опасные оксиды азота (NO₂). Исследовано, что TiO₂ ускоряет окисление ПАУ, таких как антрацен, флуорен и нафталин с использованием искусственного или солнечного света [7].

Целью настоящей работы является изучение эффективности деградации отдельных представителей ПАУ в присутствии фотокатализатора TiO₂. При этом было исследовано влияние на прочность бетона нанодисперсных добавок на основе TiO₂, обладающих фотокаталитическим и структурирующим действием. Необходимость оценки прочности ФБ вызвана существующими противоречиями в результатах исследований различных авторов, например, в работах [8-9] при добавлении некоторых количеств TiO₂ не наблюдалось увеличения прочности по сравнению с контрольными образцами.

В первой части эксперимента было исследовано влияние фотокатализатора TiO₂ на снижение концентрации ПАУ в модельных средах. В качестве представителей ПАУ были выбраны пирен и антрацен (Fluka, Германия). Для проведения твердофазной люминесценции были использованы ранее разработанные авторами матрицы на основе хитозана с высокой солюбилизационной способностью [10]. Разработанные матрицы были использованы как основа для изучения фотокаталитических свойств нанодисперсной добавки TiO₂ (ОСЧ 7-3, Промхим, Россия).

Для экстракции ПАУ применялся водный раствор анионного поверхностно-активного вещества - натрия диоктилсульфосукцината (ДСН) в концентрации 0,1 моль/л. Растворы исследуемых образцов были приготовлены на дистиллированной воде. Матрицы с добавлением TiO₂ и контрольные матрицы из хитозана использовались для статической сорбции полученных растворов ПАУ в течении 30 минут под воздействием УФ излучения (лампа Camelion 26 Вт, 365-395 нм). Люминесцентный анализ проводился на установке Флюорат-02-Панорама.

Спектры люминесценции пирена (C=10⁻⁴ M) в мицеллярном растворе ДСН (C=10⁻² M) и антрацена (C=10⁻⁴ M) в мицеллярном растворе ДСН (C=10⁻² M) до и после статической сорбции матриц из хитозана представлены на рис. 1 и 2.



Рис. 1 Спектры люминесценции: 1 - исходный раствор пирена C=10⁴ М после УФ обработки, 2 - раствор после статической сорбции пленки из хитозана и УФ обработки, 3 - раствор после статической сорбции пленки из хитозана с TiO₂ и УФ обработки.



Рис. 2 Спектры люминесценции: 1 - исходный раствор пирена С=10⁴ М после УФ обработки, 2 - раствор после статической сорбции пленки из хитозана и УФ обработки, 3 - раствор после статической сорбции пленки из хитозана с TiO₂ и УФ обработки.

Как видно из графиков, интенсивность люминесценции растворов ПАУ после статической сорбции на пленках из хитозана и TiO₂ под УФ излучением снижается на 35% по сравнению с интенсивностью ПАУ после статической сорбции на пленках из хитозана под УФ излучением без добавления TiO₂. Фотокатализатор значительно ускоряет процесс окисления опасных для человека ПАУ на поверхности ФБ, после чего относительно безвредные продукты фотокаталитической реакции выходят в окружающую среду не оказывая на нее вредного воздействия. Серия проведенных экспериментов свидетельствует об эффективности разложения ПАУ благодаря фотокаталитическим свойствам TiO₂ и доказывает целесообразность применения TiO₂ в качестве добавки для ФБ.

Во второй части эксперимента для изучения влияния добавки TiO₂ на процессы твердения цементного камня изготавливали образцы из мелкозернистого бетона размерами 20 x 20 x 20 мм, которые твердели при температуре 20 ± 2 °C и относительной влажности воздуха 90–95 %. В качестве вяжущего был использован портландцемент «Евроцем 500 Плюс», ЦЕМ I 42,5Н производства ООО «Петербургцемент». Песок с модулем крупности 2,0-2,5 по ГОСТ 8736-2014.

Расчет состава бетона производился по ГОСТ 26633-2015 с использованием Рекомендации по подбору составов тяжелых и мелкозернистых бетонов (ГОСТ 27006-86). Для изготовления смеси использовались компоненты в следующих соотношениях: цемент/песок=1/3, В/Ц=1/2. Цементную композицию изготавливали из теста нормальной густоты. Содержание добавки TiO₂ в составе смеси изменялось от 0,5 до 2 мас. %. Также были изготовлены образцы с гиперпластификатором Stachement (St.) 1267 на основе поликарбоксилатов, производитель Stachema, Польша с фиксированным количеством 2,7 мас. %. Эффективность действия добавки сравнивали с образцами, изготовленными без добавки (контрольный состав).

Испытания прочности образцов проводились на сжатие с использованием сервогидравлической испытательной машины ToniNorm фирмы ToniTechnik через 1, 3 и 7 суток после приготовления образцов. Результаты испытаний в начальные сроки твердения представлены на рис. 3 и 4.



Рис. З Гистограммы прочности образцов бетона при сжатии без пластификатора.

Из рис. З можно сделать вывод, что использование 2 мас. % наночастиц TiO₂ приводит к увеличению прочности бетона на сжатие через 3 сут на 5%, через 7 сут на 25%. Уже на 7 сут ФБ превысил заявленные производителем прочностные характеристики.

Использование 1 мас. % нанодисперсного TiO₂ приводит к увеличению прочности бетона на сжатие через 1 сут на 34%.



Рис. 4 Гистограммы прочности образцов бетона с пластификатором при сжатии.

Из рис. 4 видно, что использование пластификатора увеличивает прочностные характеристики ФБ. На 7 сутки образцы ФБ независимо от количества TiO₂ имеют схожие значения прочности. Наибольший результат показал ФБ с добавлением 2 мас. % наночастиц TiO₂, на 1 сутки прочность увеличилась на 10%, на 3 сут на 24%, на 7 сут на 9% по сравнению с контрольным образцом без TiO₂. Также на 7 сут ФБ превысил заявленные производителем прочностные характеристики.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что при добавлении нанодисперсной добавки TiO₂ следует использовать пластификатор для предотвращения снижения прочности бетона. В работе [8] были проведены исследования образцов ФБ методом электронной микроскопии. В результате было установлено, что при введении добавок TiO₂ происходит перераспределение пористости в образцах мелкозернистого бетона, что приводит к увеличению доли нанопор, которые из-за явления капиллярного эффекта обезвоживают более крупные поры. Вследствие чего нарушается процесс гидратации цементного камня, что приводит к уменьшению скорости набора прочности ФБ на ранних сроках твердения.

Таким образом, экспериментальные исследования доказали эффективность диоксида титана в качестве фотокатализатора при деградации веществ группы ПАУ, используемого в эксперименте, с помощью твердофазной люминесценции на матрицах из хитозана. Также установлено, что добавление 2 мас. % TiO₂ улучшает прочностные характеристики независимо от использования пластификатора. Дальнейшее увеличение содержания TiO₂ нецелесообразно ввиду значительного удорожания смеси.

- ГОСТ Р 57255-2016. Бетоны фотокаталитически активные самоочищающиеся. Технические условия: утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 10 ноября 2016 г. N 1659-ст: дата введения 2017-07-01
- 2. Сокольникова С. Р., Татаринов Д. А., Мыслицкая Н. А., Изменение люминесцентных свойств пирена в растворе поверхностно-активного вещества в присутствии сывороточного альбумина // Ученые записки физического факультета МГУ, № 4, 2019, С. 1941101

- 3. J.C.Yu, J.G.Yu, J.C. Zhao, Enhanced photocatalytic activity of mesoporous and ordinary TiO₂ thin films by sulfuric acid treatment // Appl. Catal. B: Environ. № 36, 2002, 31–43
- 4. J.Y. Li, C.C. Chen, J.C. Zhao, H.Y. Zhu, J., Orthman, Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ nanoparticles dispersed in silicate under UV–VIS irradiation // Appl. Catal. B: Environ. №37, 2002, 331–338
- 5. Qin Z.B., Zhang W.T., Qian G.P., Wu X.L., Li Y., The effects of different ways of adding nano-TiO₂ to concrete on the degradation performance of NO₂ // Mater. Res. Innov. №19, 2015, 110-154
- 6. Lee B.Y., Jayapalan A.R., Bergin M.H., Kurtis K.E., Photocatalytic cement exposed to nitrogen oxides: effect of oxidation and binding // Cem. Concr. Res. №60, 2014, 30–36
- 7. S. Das, M. Muneer, K.R. Gopidas, Photocatalytic degradation of wastewater pollutants. Titanium-dioxidemediated oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons // J. Photochem. Photobiol, №77, 1994, 83–88.
- 8. Баженов Ю.М., Королев Е.В., Лукутцова Н.П., Завалишин С.И., Чудакова О.А., Высококачественные декоративные мелкозернистые бетоны, модифицированные наночастицами диоксида титана // Вестник МГСУ, 2012, №6. С.73-78
- 9. Chengqi Meng, Pengyu Dong, Hao Tian, Photocatalytic concrete paving block reinforced by TiO₂ nanotubes for NO removal // J. Mater. Sci., №55, 2020, 14280–14291
- 10. Tatarinov D.A., Sokolnikova S.R., Myslitskaya N.A., Solid-phase luminescence of pyrene in chitosan adsorbents // Journal of Biomedical Photonics & Engineering, 2020, T. 6. № 1, C. 10305.

ВЛИЯНИЕ ЧАСТОТЫ И ДЛИТЕЛЬНОСТИ ИМПУЛЬСОВ ПРИ МАГНЕТРОННОМ НАПЫЛЕНИИ НА ОПТИЧЕСКИЕ, MEXAHИЧЕСКИЕ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ZR-B-N INFLUENCE OF FREQUENCY AND DURATION OF PULSES DURING MAGNETRON SPUTTERING ON THE OPTICAL, MECHANICAL AND TRIBOLOGICAL PROPERTIES OF ZR-B-N COATINGS

Сытченко А.Д., Кирюханцев-Корнеев Ф.В. Sytchenko A.D., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. *Россия, НИТУ «МИСиС», alina-sytchenko@yandex.ru*

Тугоплавкие соединения на основе циркония, такие как ZrC, ZrN, ZrB₂ и др., широко применяются в качестве износостойких покрытий благодаря их высокой твердости и высокой температуре плавления [1-3]. В свою очередь покрытия ZrB₂ демонстрируют высокую твердость на уровне 35-45 ГПа и модуль упругости до 400 ГПа [2,3]. Для улучшения оптических, трибологических и коррозионных свойств в состав покрытий вводят азот [4-7]. Например, осаждение ZrB₂ в среде N₂ приводит к увеличению износостойкости на ~40% [5]. Сравнение оптических свойств покрытий Zr-B-(N) показывает, что коэффициент пропускания увеличивается в 1,5-3 раза при переходе к азотосодержащим образцам и может достигать 100% в результате оптимальной концентрации аморфной фазы BN [6,7]. На свойства покрытий также влияют параметры осаждения [8,9]. Целью данной работы является исследование влияния частоты и длительности импульсов на оптические, механические и трибологические свойства покрытий Zr-B-N, полученных методом импульсного магнетронного распыления.

Покрытия получали при распылении керамической мишени ZrB₂ (33 ат.% Zr, 67 ат.% В) диаметром 120 мм и толщиной 6 мм, полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Распыление проводилось с помощью установки на базе откачивающей системы УВН-2М в течение 40 мин при следующих условиях: ток 2 А, напряжение 500 В, атмосфера N₂ (99,9999%), рабочее давление в вакуумной камере 0,1–0,2 Па. Длительность импульсов составляла 0,4, 0,7 и 1 мкс. Покрытия наносили при частоте 0, 50 и 350 кГц. В качестве подложек использовались пластины из стекла (ГОСТ 683–75), кремния марки КЭФ-4.5 (100) и диски из твердого сплава ВК6М.

Коэффициент пропускания определялся на приборе КФК-3 (Россия) при одновременном измерении образца с покрытием и непокрытой подложки. Механические свойства покрытий, такие как твердость (H), модуль упругости (E) и упругое восстановление (W), определяли с помощью нанотвердомера Nano Hardness Tester (CSM Instruments), оснащенного индентором Берковича. Нагрузка составляла 1 мН. Трибологические испытания по определению коэффициента трения покрытий проводили на машине трения CSM Instruments по схеме «стержень-диск». Образцы были испытаны в контакте с шариком из AI₂O₃ диаметром 6 мм при нагрузке 1H с линейной скоростью 10 см/с. Испытание на динамическое воздействие осуществляли с помощью прибора Impact Tester CemeCon при нагрузках 300, 500 и 700 Н. Исследуемые покрытия подвергались 10⁵ ударов с постоянной частотой 50 Гц с использованием шарика из WC-Co диаметром 5 мм. Для определения параметров дорожек и кратеров износа использовали оптический профилометр WYKO-NT1100.

Исследование механических свойств показало, что покрытие, осажденное в режиме постоянного тока, обладало H = 10 ГПа, E = 132 ГПа, W = 67 % (рис.1). Образцы, полученные при частоте следования импульсов *F* = 50 кГц, характеризовались более высокими механическими свойствами: H = 11 ГПа, E = 133 ГПа и W = 74 %.



Рис. 1 Механические свойства покрытий Zr-B-N, полученных при различной частоте.

Увеличение частоты импульсов до 350 кГц привело к росту твердости на 40 %, модуля упругости на 10 % и упругого восстановления на 20 % по сравнению с базовым образцом.

Зависимости оптического коэффициента пропускания (T) от длины волны для покрытий Zr-B-N, полученных при различной частоте, представлены на рис. 2.



Рис.2 Зависимость коэффициента пропускания покрытий от длины волны.

Для образца, полученного при постоянном токе, значения Т составляли 35 % при длине волны 350 нм. В области длин волн 450-950 нм Т колебался в пределах 85,0-96,5 %, причем наиболее высокое значение Т было снято при 700 нм. При повышении F до 50 кГц наблюдался рост Т: при начальных условиях 350 нм Т увеличился

в 2 раза по сравнению с базовым покрытием. Максимальное значение T= 99,7 % наблюдалось при 950 нм. Покрытие, полученное с F = 350 кГц, до 800 нм характеризовалось T близким к базовому образцу. Максимальный T = 99,5 % был зарегистрирован при длине волны 700 нм. При 950 нм T составил 98,6 %.

Результаты испытаний по определению коэффициента трения (f) показали, что покрытие, полученное при длительности импульсов 0.4 мкс, обладало стабильным коэффициентом трения на уровне ~0.74 (рис 3а). Образцы, полученные при длительности импульсов 0,7 и 1 мкс показали схожее поведение в процессе трения скольжения. Для обоих образцов наблюдался этап приработки 0-20 м, сопровождаемый высоким f, равным 0,96 и 1,04, а средние значения f на установившихся участках составили 0,90 и 0,98 соответственно.



Рис.3 Коэффициент трения (а) и скорость износа (б) в процессе испытаний «стержень-диск» и объем кратера после ударно-динамических испытаний при нагрузке 700 Н (в) покрытий, осажденных при различной длительности импульсов.

Не смотря на рост коэффициента трения, износостойкость покрытий возрастала при увеличении длительности импульсов. Максимальная скорость износа 7,0×10⁻⁶ мм/Н/м наблюдалась для образца, полученного при 0,4 мкс. Остальные покрытия в ходе испытаний не износились.

Анализ 2D и 3D профилей после циклических ударно-динамических испытаний при нагрузке 300 и 500 Н показал, что в покрытии 1 происходил глубинный износ, объем кратера составил 15,8×10³ и 4,6×10³ мкм³ соответственно. Для покрытий 2 и 3 при нагрузках 300 и 500 Н наблюдалось налипание продуктов разрушенного покрытия в начальный период времени, в результате чего сложно оценить износ образцов. По этой причине дополнительные эксперименты были выполнены при большей нагрузке в 700 Н. Максимальный износ V = 455,7×10³ мкм³ наблюдался в покрытии 1, полученном при длительности импульса 0,4 мкс. При увеличении длительности импульса до 0,7 мкс объем кратера снизился в 9 раз и составил 50,5×10³ мкм³. Минимальный объем кратера V= 7,3×10³ мкм³ показало покрытие 3, осажденное при 1 мкс.

Таким образом, методом магнетронного распыления были получены покрытия Zr-B-N, обладающие высоким коэффициентом пропускания 95-99,7 %. Установлено, что повышение частоты следования импульсов приводит к росту механических свойств на 10-40 %, а увеличение длительности импульсов способствует росту износостойкости. Стойкость покрытий к ударно-динамическим испытаниям при высоких нагрузках также возрастала с увеличением длительности импульсов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 19-08-00187.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Pilloud D., Dehlinger A.S., Pierson J.F., Roman A., Pichon L. Reactively sputtered zirconium nitride coatings: structural, mechanical, optical and electrical characteristics / D. Pilloud, A.S. Dehlinger, J.F. Pierson, A. Roman, L. Pichon // Surface and Coatings Technology. – 2003. – V. 338. – P. 174-175.
- Kiryukhantsev-Korneev F.V., Lemesheva M.V., Shvyndina N.V., Levashov E A., Potanin A.Yu. Structure, Mechanical Properties, and Oxidation Resistance of ZrB₂, ZrSiB, and ZrSiB/SiBC Coatings / F.V. Kiryukhantsev-Korneev, M.V. Lemesheva, N.V. Shvyndina, E A. Levashov, A.Yu. Potanin // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2018. – V. 54. – P. 1147–1156.
- Tengdelius L., Broitman E., Lu J., Eriksson F., Birch J., Nyberg T., Hultman L., Högberg H. Hard and elastic epitaxial ZrB₂ thin films on Al₂O₃(0001) substrates deposited by magnetron sputtering from a ZrB₂ compound target./ L. Tengdelius, E. Broitman, J. Lu, F. Eriksson, J. Birch, T. Nyberg, L. Hultman, H. Högberg // Acta Materialia. – 2016. – V. 111.– P. 166-172.
- 4. Übleis A., Mitterer C., Ebner R. Optical properties and corrosion behaviour of sputtered Zr-B and Zr-B-N coatings / A. Übleis, C. Mitterer, R. Ebner // Surface and Coatings Technology. 1993. V. 60.– P. 571-576.
- 5. Dong Y., Wang T.-G., Yan B., Qi H.-J., Guo Y.-Y., Xu S.-S. Study on the microstructure and mechanical properties of Zr-B-(N) tool coatings prepared by hybrid coating system / Y. Dong, T.-G. Wang, B. Yan, H.-J. Qi, Y.-Y. Guo, S.-S. Xu // Procedia Manufacturing. 2018. –V. 26.– P. 806-817
- Ürgen M., Çakir A.F., Eryilmaz O.L., Mitterer C. Corrosion of zirconium boride and zirconium boron nitride coated steels / M. Ürgen, A.F. Çakir, O.L. Eryilmaz, C. Mitterer // Surface and Coatings Technology. –1995. V. 71 (1). P. 60-66.
- Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Levashov E.A. Transparency Effect in Zr–B–N Coatings Obtained by Magnetron Sputtering of ZrB₂ Target / Ph.V. Kiryukhantsev-Korneev, E.A. Levashovn// Technical Physics Letters. – 2020. – V. 46. – P. 179-181.
- Bagcivan N., Bobzin K., Ludwig A., Grochla D., Brugnara R.H. CrN/AIN nanolaminate coatings deposited via high power pulsed and middle frequency pulsed magnetron sputtering / N. Bagcivan, K. Bobzin, A. Ludwig, D. Grochla, R.H. Brugnara // Thin Solid Films. – 2014. – V. 572.– P. 153-160.
- Wang L., Jin J., Zhu C., Li G., Kuang X., Huang K. Effects of HiPIMS pulse-length on plasma discharge and on the properties of WC-DLC coatings / L.Wang, J. Jin, C. Zhu, G. Li, X. Kuang, K. Huang // Applied Surface Science. – 2019. – V. 487. – P. 526-538.

МЕТАЛЛОВЕДЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ СОЗДАНИЯ ХЛАДОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ С ГАРАНТИРОВАННОЙ РАБОТОСПОСОБНОСТЬЮ

METAL SCIENCE GROUNDS TO DEVELOP COLD RESISTANT STEELS WITH ENSNARED PERFORMANCE

Сыч О.В., Хлусова Е.И.

Sych O.V., Khlusova E.I.

Россия, НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», npk3@crism.ru

Хладостойкие материалы, используемые для строительства сложной морской техники, эксплуатирующейся в условиях Арктики, должны гарантировать отсутствие хрупких разрушений при температурах до -40...-50°С. На текущем этапе развития хладостойких сталей наиболее значимыми являются вопросы стабильного обеспечения характеристик работоспособности, предусматривающие дополнительные статические и динамические виды испытаний полнотолщинных проб (на определение критических температур хрупкости и трещиностойкости) [1, 2], которые являются «структурно чувствительными» по толщине листового проката. Степень неоднородности и анизотропии структуры по толщине листового проката определяется рядом факторов, которые закладываются на каждом этапе технологической цепочки производства листового проката из низкоуглеродистых хладостойких сталей (выплавки, разливки, внепечной обработки, термомеханической обработки и ускоренного охлаждения — ТМО+УО). Это, в свою очередь, предусматривает необходимость повышения требований к параметрам структуры листового проката по толщине и, как следствие, совершенствования систем легирования [3] и технологических процессов производства [4] для минимизации последствий металлургической наследственности от непрерывнолитого сляба и неоднородности распределения температурно-деформационно-скоростных параметров [5] по сечению массивных полуфабрикатов при горячей пластической деформации и ускоренном охлаждении.

Впервые для судостроительной практики разработаны количественные требования к различным морфологическим и кристаллогеометрическим параметрам структуры, определяющим получение заданных механических свойств сталей с пределом текучести не менее 355-750 МПа, низких температур вязко-хрупкого перехода Т_{кб} и нулевой пластичности NDT, высоких значений работы удара в поверхностных слоях и в середине по толщине листов и критического раскрытия в вершине трещины СТОD при температурах испытаний -40°С и ниже, а также предложена последовательная оценка допустимой степени неоднородности и анизотропии по всей толщине листового проката до 100 мм (то есть максимально допустимой разницы Δ каждого параметра по толщине) [3].

Для гарантированного обеспечения характеристик работоспособности в листовом прокате из низколегированных сталей, изготавливаемом по технологии термомеханической обработки с ускоренным охлаждением, должны выполняться комплексные требования к структурной анизотропии [6], рис. 1, морфологии, дисперсности и соотношению структурных составляющих, объемной доле и размерам областей бейнита реечной морфологии.

Установлено, что не менее значимыми факторами, определяющими хладостойкость и трещиностойкость, являются «тонкие» параметры структуры (рис. 2), которые характеризуют внутреннее строение деформированной стали и описывают элементы субструктуры с границами деформационного происхождения [3]. На рис. 2 выборочно представлены три из них: доля малоугловых границ (МУГ) — (рис. 2, а), средний размер структурных элементов (D_{ср.}) - (рис. 2, б) и доля структурных элементов размером не более 5 мкм (D_{<5 мкм}) — (рис. 2, в) при заданном угле толерантности θ_t=5°.



Рис. 1 Влияние коэффициента анизотропии К_{а100} [5] ферритно-бейнитной структуры на значения температуры вязкохрупкого перехода Т_{кб} (а) и критического раскрытия в вершине трещины СТОD при низких температурах испытаний (б)

Секция I: Конструкционные материалы



Рис. 2 Влияние «тонких» параметров структуры, определенных с помощью EBSD-анализа, на характеристики работоспособности толстолистового проката из низколегированной стали после ТМО+УО: белые столбики — в поверхностных слоях, серые столбики — в четверти, заштрихованные столбики — в середине по толщине листа

Управление основными структурообразующими процессами (ростом зерна, рекристаллизацией [7, 8], полигонизацией, фрагментацией [9, 10], фазовыми превращениями [11]) в хладостойких сталях позволило добиться максимального измельчения зеренной и субзеренной структуры аустенита при горячей пластической деформации, и, как следствие, повышения изотропности и однородности конечной структуры при последующем γ → α -превращении по толщине листового проката.

Прецизионное термодеформационное воздействие (деформация в узком диапазоне температур с регламентируемой скоростью согласно заданной схеме обжатий по проходам) позволяет сформировать структуры с заданным размером структурных элементов, долей малоугловых и большеугловых границ и других параметров [4].

На базе разработанных научных принципов управления структурой созданы высокопроизводительные промышленные технологии изготовления листового проката из хладостойких сталей категорий прочности 355-750 МПа с гарантированной работоспособностью при низких температурах для строительства морской техники Арктического назначения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Гусев М.А. Сертификация судостроительных материалов для судов, эксплуатирующихся в условиях Арктики / М.А. Гусев, А.В. Ильин, А.В. Ларионов // Судостроение. 2014. № 5 (816). С. 39-43.
- Филин В.Ю. Контроль качества сталей для крупногабаритных сварных конструкций Арктического шельфа. Применение российских и зарубежных требований // Вопросы материаловедения. – 2019. - № 2 (98). – С. 136-153.
- 3. Сыч О.В. Научно-технологические основы создания хладостойких сталей с гарантированным пределом текучести 315-750 МПа для Арктики. Часть 1. Принципы легирования и требования к структуре листового проката // Вопросы материаловедения. 2018. № 3 (95). С. 22-47.
- 4. Сыч О.В. Научно-технологические основы создания хладостойких сталей с гарантированным пределом текучести 315-750 МПа для Арктики. Часть 2. Технология производства, структура и характеристики работоспособности листового проката // Вопросы материаловедения. 2018. № 4 (96). С. 14-41.
- 5. Голи-Оглу Е.А. Термомеханическая обработка плит толщиной до 100 мм из низколегированной конструкционной стали в NLMK DanSteel / Е.А. Голи-Оглу, Ю.А. Бокачев // Сталь. 2014. № 9. С. 71-78.
- 6. Kazakov A. Quantitative description of microstructure for structure-property relationships of pipeline plate steel / A. Kazakov, D. Kiselev, O. Pakhomova // CIS Iron and Steel Review. 2012. P. 4-12.
- 7. Dynamic recrystallization behavior covering a wide austenite grain size range in Nb and Nb-Ti Microalloyed steels / A.I. Fernandez [et al.] // Materials Science and Engineering A. 2003. A361. P. 367-376.
- 8. Sakai T. Dynamic and post-dynamic recrystallization under hot, cold and severe plastic deformation conditions / T. Sakai [et al.] // Progress in Materials Science 60 (2014). P. 130-207.
- 9. Рыбин В.В. Большие пластические деформации и разрушение металлов. М.: Металлургия. 1986. 224 с.
- 10. Козлов Э.В. Фрагментированная субструктура, формирующаяся в ОЦК-сталях при деформации / Э.В. Козлов, Н.А. Конева, Н.А. Попова // Известия РАН. Серия физическая. 2004. №10. С.1419-1427.
- 11. Phase Transformation Study in Nb-Mo Microalloyed Steels Using Dilatometry and EBSD Quantification / Isastl Nerea [et al.] // Metallurgical and materials transactions A. 2013. Vol. 44A. Pp. 3552-3563.

ПРИМЕНЕНИЕ АМИНОСМОЛ И ПЛАЗМЕННОЙ МОДИФИКАЦИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ APPLICATION OF AMINO-ALDEHYDE OLIGOMER AND PLASMA TREATMENT TO IMPROVE THE ADHESION STRENGTH OF COMPOSITIONAL MATERIALS

Тимошина Ю.А.¹, Вознесенский Э.Ф.¹

Timoshina Y.A., Voznesensky E.F.

¹ Россия, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», vbuki@mail.ru

Для повышения адгезионной прочности и улучшения эксплуатационных характеристик композиционных материалов на основе армирующих волокнистых компонентов применяют адгезивы с реакционноспособными функциональными группами. Повышение силы адгезионного взаимодействия в системе волокно-адгезивсвязующее достигается за счет смачивания адгезивом волокнистого наполнителя и межмолекулярного физического и химического взаимодействия между волокнистым компонентом, адгезивом и матрицей композиционного материала. При этом выбор адгезива основывается исходя из его функциональности как к материалу волокнистого наполнителя, так и полимера матрицы.

В данной работе исследована возможность применения аминосмол на основе карбамида [1] и плазменной модификации высокочастотным (ВЧ) разрядом пониженного давления [2] для повышения адгезионной прочности композиционных материалов на основе полиамидных волокон. Плазменная модификация осуществлялась при варьировании следующих параметров: мощность разряда 0,4–2,2 кВт; время обработки 60–600 с; давление в рабочей камере 10–30 Па; расход плазмообразующего газа 0,01–0,04 г/с; плазмообразующий газ — воздух. Пропитку аминосмолой осуществляли пропусканием через ванну с 20 % раствором КФС-ИПС. В качестве связующего использовали эпоксидную смолу ЭД-20 с отвердителем полиэтиленполиамином.

Результаты конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) полученных образцов представлены на рис. 1.



Рис. 1. КЛСМ-изображения поверхности полиамидных волокон: а — исходный образец; б — образец, модифицированный аминосмолой без предварительной плазменной обработки; в — образец, модифицированный аминосмолой с предварительной плазменной обработкой

Полученные результаты свидетельствуют, что предварительная плазменная модификация позволяет добиться равномерного распределения адгезива по поверхности синтетических волокон.

Для исследования влияния модификации полиамидных волокон аминосмолами с применением плазменной модификации на их адгезию к эпоксидному связующему определяли нормированную величину разрущающей нагрузки микрокомпозита [3]. Полученные результаты свидетельствуют, что нормированная величина разрушающей нагрузки для модифицированного образца возрастает на 22% по сравнению с немодифицировнным образцом. При обработке полиамидных волокон в плазме воздуха происходит активация их поверхности, что позволяет повысить физико-химическое взаимодействие между компонентами системы волокно-адгезив-связующее.

- Латфуллин И.И. Разработка наполняющих и додубливающих реагентов на основе модифицированных аминосмол для производства кож с улучшенными эксплуатационными характеристиками: дис. канд.тех.наук. – Казань, 2015. – 165 с.
- Сергеева, Е.А. Модификация синтетических волокнистых материалов и изделий неравновесной низкотемпературной плазмой. Теория, модели, методы / Е.А. Сергеева, В.С. Желтухин, И.Ш. Аблдуллин. – Казань: КГТУ, 2011. – 252 с.

3. Тимошина, Ю.А. Влияние плазменной обработки на адгезионные свойства стекловолокон к полимерным связующим / Ю.А. Тимошина, А.С. Парсанов, Н.М. Тимошин // Вестник Казанского технологического университета. — 2015. — № 19. — С. 152-155.

ВЛИЯНИЕ ГРАФЕНА НЕ РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВЙОСТВА НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

THE EFFECT OF GRAPHENE ON THE RHEOLOGICAL PROPERTIES OF ALUMINA AND ZIRCONIA NANOPOWDERS

Титов Д.Д.¹, Трусова Е.А.¹, Афзал А.М. ^{1,2}, Гуменникова Е.А.^{1,3}, Лысенков А.С.¹

Titov D.D., Trusova E.A., Afzal A.M., Gumennikova E.A., Lysenkov A.S.

¹ Россия, Институт металлургии и материаловедения им.А.А. Байкова РАН, mitytitov@gmail.com ² Россия, Российский университет дружбы народов, asya.afzal@mail.ru

³ Россия, Российский-Химикотехнологический Университет им. Д.И. Менделеева, qum.e@yandex.ru

Использование наноструктурированных композиционных порошков на основе оксида алюминия или диоксида циркония и графена позволяет получать керамические материалы с высокой плотностью и электропроводностью. Они необходимы для разработки малогабаритных высокоскоростных электронных устройств с широким спектром функций и низким энергопотреблением из-за наличия специфических взаимодействий в сложных наноструктурах и снижения потерь энергии в окружающей среде. В ИМЕТ РАН (Москва) был разработан оригинальный метод синтеза химически однородного композиционного порошка на основе бескислородного графена и наноструктурированных оксидов алюминия и циркония. Уникальность этого метода заключается в сочетании золь-гель синтеза и ультразвукового отслоения графеновых листов от поверхности синтетического графита в водно-органическом коллоиде [1-3]. Синтезированные порошки графена и оксида металла были охарактеризованы методами XRD, TEM, HRTEM (EELS), колебательной спектроскопии, диффузионной аэрозольной спектрометрии и элементного анализа. Показано, что способ позволяет получать ультрадисперсные оксиды металлов (Zr и AI), избегая агломерации графена в объемном материале. В последнее время основное внимание уделялось реологическим исследованиям, которые показали, что даже низкое содержание графена, 0,8-2,0 мас.%, Обеспечивает снижение сжимаемости композитов по сравнению с оксидами металлов, полученными в тех же условиях.

Была определена зависимость сжимаемости от напряжения, модуль сжимаемости, предельные значения деформации линейного участка и коэффициент сжимаемости. Был проведен комплексный сравнительный анализ результатов для композитов и нанопорошков оксидов алюминия и циркония (рис.1). На начальном этапе при низком давлении наблюдалось линейное увеличение значения деформации в зависимости от напряжения, что характерно для области упругой деформации. Затем кривые изгибаются из-за перехода систем в область пластической деформации из-за генерации дислокаций. В случае композита этот излом связан с изменением механизма, возникающим при несколько более высоком напряжении и меньшей степени деформации по сравнению с оксидом без добавки графена. Такое влияние графеновых добавок на реологические свойства наблюдалось в случае графенсодержащих композитов на основе как оксида алюминия, так и диоксида циркония.

Параметры сжимаемости рассчитывали для графен-глиноземного и графен-циркониевого композитов и сравнивали с данными для диоксида циркония и глинозема. Поскольку модуль сжимаемости равен тангенсу угла линейного участка реологической кривой, было определено, что его значение для композиционного порошка более чем удвоено по сравнению с нанопорошком оксида металла. Например, для графен-глиноземного композита предельное значение линейной деформации более чем на четверть ниже, чем этот параметр для глинозема. Кроме того, коэффициент сжимаемости для этого композита в 1,85 раза меньше, чем для глинозема.

Результаты для композита графен-диоксид циркония имеют аналогичный характер: модуль сжимаемости композита в полтора раза выше, чем у нанопорошка диоксида циркония; предельная деформация композита уменьшилась на 8% по сравнению с нанопорошком диоксида циркония; коэффициент сжимаемости композита также снизился на 42% по сравнению с диоксидом циркония [4,5].



Рис.1Схема установки для реологических исследований

Было установлено, что упругость полученного композиционного материала выше, чем у порошка из оксида металла. Полученные результаты позволяют считать нашу разработку перспективной для создания технологии мелкозернистой керамики с улучшенными механическими свойствами, такими как твердость, ударная вязкость и прочность на изгиб.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении механических испытаний Каплана М.А. Синтетическая часть работ была выполнена по госзаказу № 075-00746-19-00. Д.Д. Титов и Е.А. Трусова благодарит Российский фонд фундаментальных исследований (грант № 19-03-00554_а) за финансовую поддержку исследований, связанных с комплексной характеристикой синтезированных продуктов.

- 1. Trusova E. A. et al. Sonochemical Preparation and Subsequent Fixation of Oxygen-Free Graphene Sheets at N, N-Dimethyloctylamine-Aqua Boundary //Advances in Materials Science and Engineering., 2018., T. 2018.
- 2. Trusova E. A. Obtaining of ultradispersed and mesoporous raw products by wet and combined methods //Mater. Sci. Eng. Conf. Ser., 2013, T. 47, C. 012043.
- 3. Trusova E. A. et al. Synthesis of graphene-based nanostructures by the combined method comprising sol-gel and sonochemistry techniques //Diamond and Related Materials., 2018, T. 85, C. 23-36.
- 4. Trusova E. A. et al. Effect of graphene sheet incorporation on the physicochemical properties of nanoalumina //New Journal of Chemistry., 2020, T. 44, № 21, C. 9046-9052.
- 5. Trusova E. A. et al. The phase composition, morphology and compressibility of graphene–zirconia composite nanostructured powder //Nanoscale Advances., 2020, T. 2, № 1, C. 182-189.

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ДВУХФАЗНОГО АЛЮМИНИДА НИКЕЛЯ НА ХРУПКО-ВЯЗКИЙ ПЕРЕХОД В МАТЕРИАЛЕ НА ОСНОВЕ КОРУНДА, УПРОЧНЕННОГО МОЛИБДЕНОМ И ДИОКСИДОМ ЦИРКОНИЯ INFLUENCE OF THE CONTENT OF DISPERSED PARTICLES OF TWO-PHASE NICKEL ALUMINIDE ON THE FRAGILE-VISCOUS TRANSITION IN MATERIAL BASED ON CORUNDUM HARDENED BY MOLYBDENUM AND ZIRCONIA

Тютькова Ю.Б., Евдокимов В.Ю., Баринов С.М., Пруцков М.Е., Овсянников Н.А., Аладьев Н.А., Смирнов С.В., Лысенков А.С., Коновалов А.А., Гольдберг М.А.

Tyut'kova Y.B., Evdokimov V.Y., Barinov S.M., Prutskov M.E., Ovsyannikov N.A., Alad'ev N.A., Smirnov S.V., Lysenkov A.S., Konovalov A.A., Goldberg M.A.

Россия, ИМЕТ РАН, yutyutkova@imet.ac.ru

Композиционные конструкционные материалы (КМ) на основе корундовой керамики, армированной алюминидами никеля (NiAI и Ni₃AI), нашли применение в условиях воздействия высоких давлений и температур [1-3]. В данной работе было изучено влияние содержания фаз Мо (2,15 – 28 %), ZrO₂ (2-3 мол.% Y₂O₃) и NiAI – Ni₃AI (20 об. % Ni₃AI) на прочность при изгибе в зависимости от особенностей технологии и способов получения образцов: прессование – спекание и горячее прессование (ГП) - в диапазоне температур до 800°С.

Материалы системы [(Al₂O₃ – Mo) – ZrO₂ (2-3 мол.% Y₂O₃)] - (NiAl – (5 – 40 об. % Ni₃Al)] были получены по следующей технологической схеме: исходные порошковые материалы – алюмоаммиачные квасцы и парамолибдат аммония (размер частиц 8 – 10 мкм, содержание Мо в соединении Al₂O₃ – Мо составляло для разных образцов: 3,16; 10,4 ; 19,13; 24 ; 28 %) смешивались, прокаливались на воздухе при 1200°С в муфельной печи (4-6 часов) до получения соединения Al₂O₃ – MoO₂; далее подвергались отжигу в среде водорода (600 - 900°С) для восстановление оксида молибдена до металла. В полученные порошки вводили порошок ZrO₂ тетрагональной модификации (2-3 мол.% Y₂O₃), размер частиц – 3 - 4 мкм в количестве 20 об.%.

Далее в матричные порошки (Al₂O₃ – Mo) – ZrO₂ (2-3 мол.% Y₂O₃) вводили порошки NiAl– Ni₃Al, измельченные в планетарной мельнице (1 – 2,5 мкм). Составы порошковых смесей для Al₂O₃ - 3,16 % Mo - ZrO₂ (2-3 мол.% Y₂O₃) соответствовали содержанию фазы NiAl– 20 об.% Ni₃Al: 7,6 - 51 масс.%, что соответствует объемному содержанию интерметаллидной фазы от 5 до 40 об.%. Для смесей Al₂O₃ – 10,48 % Mo - ZrO₂ (2-3 мол.% Y₂O₃): 7 – 48,3 масс.%. Для смесей Al₂O₃ – 19,13 % Mo - ZrO₂ (2-3 мол.% Y₂O₃): 6,2 – 45,4 масс.%. Для смесей Al₂O₃ – 24 % Mo - ZrO₂ (2-3 мол.% Y₂O₃): 5,9 – 43,9 масс.%. Для смесей Al₂O₃ – 28 % Mo - ZrO₂ (2-3 мол.% Y₂O₃): 5,6 – 42,7 масс.%.

Образцы прессовали при давлении 100 МПа (балочки 5 х 5 х 40 мм). Проведено спекание в вакууме (1300 – 1500°С, 2 ч.). Горячее прессование проведено при 1500, 1550, 1570°С (вакуум, 30 МПа) в графитовых прессформах. Образцы испытывались трехточечным изгибом на разрывной машине Instron 5009.

Для образцов КМ, полученных горячим прессованием, характерны более высокие значения величин прочности и плотности. Наибольшая величина прочности получена на образцах КМ, содержащих 28% Мо и 20 об.% [NiAI – 20 об.% Ni₃AI]. Для температуры горячего прессования 1500°C она составила 300 МПа, для 1550°C – 350 МПа и для 1570°C – 430 МПа. Содержание Мо в КМ оказывает влияние на величину прочности образцов КМ – при содержании Мо – 19,13 об. %, при температуре ГП 1570°C – величина прочности повышалась с увеличением содержания фазы NiAI – 20 об. % Ni₃AI (10 об. %) от 230 МПа до 300 МПа (20 об. % [NiAI – 20 об. % Ni₃AI]. Более выраженная зависимость прочности образцов КМ от содержания фазы алюминидов никеля наблюдается для КМ, содержащих 28% Мо – происходит значительное увеличение прочности от 300 до 430 МПа при увеличении содержания интерметаллидной фазы в диапазоне от 5 до 20 об. %

Введение ZrO₂ повысило коэффициент трещиностойкости как керамической матрицы, так и самого KM. Эффект повышения величин механической прочности и трещиностойкости ярко выражен при высокотемпературных испытаниях от 20 до 800°С, когда прочность и трещиностойкость KM, содержащего 20 об. % [NiAI — 20 об. % Ni₃AI], 28 % Мо и 20 об. % ZrO₂, возрастали при режиме испытаний 500 — 600°С до величин 650 МПа, и 8,2 МПа×м^{1/2} (при 500°С), что почти в 1,8 раза превышает показатели прочности и трещиностойкости данной керамической матрицы при комнатной температуре.

Значительный рост прочности и трещиностойкости данных КМ обусловлен изменением характера разрушения образцов, поскольку частицы фаз алюминидов никеля отличает высокий уровень пластичности свойств при достижении температурного уровеня 300 — 500°С, что соответствует температуре хрупко — вязкого перехода для фазы КМ NiAI — Ni₃AI в зависимости от процентного соотношения между фазами алюминидов никеля.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Евдокимов В.Ю., Гнидаш С.В., Овсянников Н.А., Чернявский А.С., Тютькова Ю.Б., Фомин А.С., Смирнов В.В., Шворнева Л.И., Аладьев Н.А., Баринов С.М., Композиционные корундовые материалы, упрочненные частицами Ni и NiAI // Перспект. матер. 2010. № 1. С. 1-5.
- Евдокимов В.Ю., Тютькова Ю.Б., Баринов С.М., Пруцков М.Е., Рупасов С.И., Лысенков А.С., Аладьев Н.А., Овсянников Н.А., Смирнов В.В. Композиционные материалы на основе алюминидов никеля и титана, дисперсно-упрочненные частицами ZrO2, боридов титана и циркония // В сб. материалов VII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» - М: ИМЕТ РАН. 2017. С.603-605.
- Евдокимов В.Ю., Тютькова Ю.Б., Пруцков М.Е., Овсянников Н.А., Баринов С.М., Аладьев Н.А., Лысенков А.С., Смирнов В.В., Егоров А.А., Фомин А.С. Композиционные материалы двухфазной системы алюминидов никеля NiAI-20 об.% Ni3AI, упрочненных дисперсными частицами корунда и молибдена // Сборник материалов VI Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» М.: ИМЕТ РАН. 2015. С. 572-574.

ГИБРИДНЫЙ ПОДХОД К КОМПЬЮТЕРНОМУ КОНСТРУИРОВАНИЮ "САМОЗАЛЕЧИВАЮЩИХСЯ" ФЕРРИТНЫХ СТАЛЕЙ: КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ, СТАТИСТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ A HYBRID APPROACH TO THE COMPUTER DESIGN OF "SELF-HEALING" FERRITIC STEELS: QUANTUM-MECHANICAL CALCULATIONS, STATISTICAL AND PHYSICAL-EMPIRICAL MODELS

Удовский А.Л.

Udovsky A.L.

Россия, ИМЕТ им. А.А.Байкова РАН, Москва, 119991, audovskiy@imet.ac.ru

Обзор. Разрабатываемые в последние два десятилетия ферритные стали (ФС), а также ферритные стали с упрочняющими дисперсными оксидными частицами, в целях использования их в качестве конструкционных материалов для нового поколения атомных реакторов на быстрых нейтронах, имеют значительные преимущества в сравнении с аустенитными сталями. Принимая во внимание, что ФС должны использоваться в интер-вале температур 650 — 700С на протяжении 50-60 лет, применение только эксперимен-тальных методов для поиска оптимального химического состава для ФС с требуемыми механическими свойствами и значительным сопротивлением высокотемпературной ползучести может потребовать затрат чрезвычайно большого времени. Поэтому рационально применение методов термодинамического конструирования высокотемпературных стабильных ФС и прогнозирование их физических и механических свойств.

В работе [1] была предложена модель, учитывающая анизотропию спиновой плотности, ближний порядок и размерный фактор (РФ) для бинарных Fe-(Cr, V, Mo) систем. Анализ результатов квантово-механических

расчетов (КМР) среднего магнитного момента (СММ) для ОЦК - ферромагнитного (ФМ) Fe в зависимости от объема позволил ввести понятия парциальных магнитных моментов (ПММ) атомов Fe, расположенных на 1÷4 координационных сферах (КС), и рассчитать их значения. На основе введенных представлений о ПММ атомов Fe в [1] была сформулирована трехподрешеточная модель (ЗПМ) для двойных ФМ сплавов систем Fe — Me (где Me - легируюший компонент в парамагнитном состоянии). Рассмотрена расширенная ячейка, узлы которой включают 8 ОЦК - ячеек (16 атомов в расчете на ячейку), которая изоморфна кристаллической решетке типа DO3. Построен функционал для внутренней энергии для расширенной 16 атомной ячейки. Учет РФ осуществлен самосогласованно путем разложения энергий парного взаимодействия между различными атомами обоих компонентов, расположенных на различных КС по степеням статических смещений (СС) атомов относительно узлов идеальной кристаллической решетки. В рамках ЗПМ с учетом РФ получена система уравнений состояния для ФМ ОЦК - сплавов для бинарных систем, богатых Fe, в приближении 1÷3 КС. Проведенными оценками показано, что именно анизотропия распределения магнитных моментов в ОЦК - решетке Fe ответственна за возникновения ближнего порядка в ОЦК-ФМ сплавах богатых Fe в системах Fe-(Cr, V, Mo) [1-2]. Учет РФ и анализ результатов возрастания СС атомов матрицы, расположенных вокруг атома примеси в разных КС, позволил сделать принципиальный вывод о возможности создания "самозалечивающихся" тройных сплавов Fe-(8-9) ат.% Cr-(0,75—0,8) ат.% Мо (W) путем блокировки структурных вакан-сий, возникающих за счет нейтронного облучения, посредством релаксации СС атомов Fe и Cr, расположенных вокруг вакансий [3]. Тестовыми рентгеновскими исследованиями [4-5] были получены относительные отклонения значений межплоскостных расстояний ОЦК решеток бинарных сплавов систем Fe-(Cr, V, Mo) от их значений для кристаллической решетки чистого Fe, измеренные на разных узлах обратной решетки (310) и (220), тем самым подтвердив увеличение СС атомов матрицы с ростом номера КС и с возрастанием РФ. Концентрационную область стабильности ОЦК фазы лимитирует наличие охрупчивающих, например, в системах Fe–(Cr,V,Mo,W) σ – или Лавес (λ) – фаз. Моделирование структурных и термодинамических свойств (TC) σ —фазы для бинарных систем с учетом ее области гомогенности для КМР представляет значительные сложности, что обусловлено, во-первых, наличием большого числа атомов в кристаллической ячейке (30 атомов в ее кристаллической структуре, содержащей 5 подрешеток), имеющих разное координационное окружение, и, во-вторых, возникающим большим числом энергетических параметров парных межатомных взаимодействий атомов компонентов, равным 5²=25. В работе [6] были проведены КМР энергий связи, энергии образования и магнитных моментов атомов на разных подрешетках для основного состояния упорядоченных комплексов Fe₂¹²Cr₄¹⁵Fe₈¹⁴Fe₈¹²Cr₈¹⁴ (xCr=0.40) и $Fe_2^{12}Fe_4^{15}Cr_8^{14}Fe_8^{12}Cr_8^{14}$ (xCr=0.53) со структурой σ – фазы в ФМ состоянии по отношению к ФМ σ - и ОЦК - фазам чистого Fe и анти-ФМ ОЦК - фазы Cr; которые потребовали гигантских затрат машинного времени на компьютерном кластере (в течение выполнения РФФИ проекта удалось рассчитать только для 3-х упорядоченных комплексов). В целях проведения расчетов структурных и TC σ – фазы с учетом ее области гомогенности в системах Fe-(Cr, V,Mo) в работе [7] была разработана упрощенная статистическая трех-подрешеточная модель для σ – фазы. Основная идея упрощения описания заключалась в замене 5 подрешеток реальной структуры σ – фазы 3-мя модельными подрешетками, на которых могут располагаться атомы с координационными числами 12, 14, 15. Она позволила рассчитать распределение атомов обоих компонентов по всем подрешеткам σ -фазы, TC в зависимости от состава и температуры и фрагмент фазовой диаграммы системы Fe-Cr.

В последнее время удалось развить и применить метод КМР [8] не только для расчета полных энергий связи и энергий образования, но и модулей упругости σ — и λ — фаз. Развитый метод был применен для КМР химических соединений в системах Fe-(V,Mo) позволяя расширить применение КМР не только для основного состояния для разных стехиометрических составов σ — и λ — фаз. И затем использовать эти результаты КМР для расчета энергетических параметров ЗПМ путем "привязки" к результатам КМР для основного состояния. А также применить результаты КМР для расчета вибрационной составляющей свободной энергии при повышенных температурах, например, в рамках модели Дебая, с последующим прогнозом физических, в т.ч. магнитных, структурных и TC в зависимости от состава и температуры.

Известно, что в последнее десятилетие ферритные стали, используемые для работы в высокотемпературных условиях под облучением для быстрых реакторов нового поколения, стали упрочнять когерентными дисперсными оксидными частицами. Для создания когерентного соединения оксидных наночастиц с оцк решеткой матрицы было предложено использовать кубический оксид циркония со структурой типа флюорита. В работе [9] было показано, что диоксид циркония находится в химическом равновесии с оцк фазой Fe, основой ФС. Однако, согласно фазовой диаграмме, структура флюорита диоксида циркония стабильна в интервале температур 2643-2953К, что значительно выше требуемого интервала температур, в котором должна работать ФС. Посредством легирования оксидом иттрия в количестве 18 мол.% Y₂O₃ в работе[10] удалось стабилизировать кубическую фазу ZrO₂ до более низкой температуры, при которой может работать ферритная сталь.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530а

- 1. А.Л.Удовский. Металлы, № 5, 2011, с. 121-143.
- 2. Alexander Udovsky. Influence of spin-density anisotropy and dimensioned factor on bcc alloys stability in Fe-(Cr, V, Mo) systems. Proc. Of the 45th International October Conf. on Mining and Metallurgy 16-19 October 2013, Bor Lake, Bor (Serbia). P.25-28.
- А.Л.Удовский. Разработка физических основ создания высокотемпературных, стабильных "самозалечиващихся" ферритных сталей: достижения и проблемы. СБОРНИК ДОКЛАДОВ. Пятая Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика", г. Великий Новгород, 25-29 мая 2015 г., с. 228-229.
- 4. I. S. Smirnov, I. S. Monakhov, E. G. Novoselova, A. L. Udovskii, and V. P. Kolotushkin.
- 5. Effect of the Size Factor on the Lattice Parameter and the Debye Temperature of Iron Alloys Doped with Chromium or Vanadium. Russ. Metally, № 1, 2013, pp. 24 –31.
- А.Л.Удовский, И.С.Смирнов, И.С.Монахов, Е.Г.Новоселова. Рентгеновское доказательство роста статических смещений атомов с увеличением номера координационных сфер в оцк-сплавах систем Fe-(Cr, V, Mo). Сборник докладов. Пятая Международная научная конференция "Химическая термодинамика и кинетика", г. Великий Новгород, 25—29 мая 2015 г., с. 234—235.
- 7. E. A. Kabliman, A. A. Mirzoev and A. L. Udovskii. ΦΜΜ, 2009, Vol. 108, No. 5, pp. 461–466.
- 8. A. Udovsky, M. Kupavtsev. Jour. Min. Metall. Sect. B-Metall. 48(3) (2012) 483 489.
- A. Udovsky. The methodology of application of ab-initio approach and physico-empirical models for calculations of structural, physical and thermodynamic properties of sigma- and Laves-phase in Fe- (Cr, V, Mo, W) systems. The 16th IUPAC Conference on High Temperature Materials Chemistry – HTMC-16. 02-06 July 2018 in Ekaterinburg, Russia.
- 10. A. L. Udovsky and O. Fabrichnaya, J. Min. Met. Sec. B:Metallurgy 52 (2) (2016).
- 11. V. V. Popov, A. A. Yastrebtsev, I. S. Smirnov, I. S. Monakhov, E. G. Novoselova, N. A. Tsarenko, and A. L. Udovskii //Russian Metallurgy (Metally), Vol. 2017, No. 9, pp. 869–874

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕНОВЫХ И ЭТИЛЕН-ПРОПИЛЕН-5-ЭТИЛИДЕН-2-НОРБОРНЕНОВЫХ СОПОЛИМЕРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ МЕТАЛЛОЦЕН/АРИЛОКСИД ИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЙ

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF ETHYLENE-PROPYLENE AND ETHYLENE-PROPYLENE-5-ETHYLIDENE-2-NORBORNENE OBTAINED BY METALLOCENE/ISOBUTYLUMINUM ARYLOXIDE CATALYST SYSTEMS

Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Жарков И.В., Бравая Н.М. Faingol'd E.E., Saratovskikh S.L., Panin A.N., Babkina O.N., Zharkov I.V., Bravaya N.M. *Россия, Институт проблем химической физики PAH, fevgeny@mail.ru*

Сополимеры этилена с пропиленом (СКЭП) и терполимеры этилен-пропилен-диен (СКЭПТ) являются одними из наиболее важных эластомерных продуктов применяемых в различных отраслях промышленности [1]. Согласно данным аналитического агентства Global Information, Inc. объём мирового производства СКЭПТ растет на 4 % в год и достигнет к 2023 г. 1.9 млн тонн/г [1]. Современными и эффективными катализаторами для синтеза таких сополимеров являются металлоценовые и пост-металлоценовые комплексы. Для активации металлорганических катализаторов в процессах полимеризации применяют дорогостоящий, используемый в больших мольных избытках по отношению к металлорганическому комплексу (AI/M=10³-10⁴) и неустойчивый при длительном хранении активатор - метилалюмоксан (MAO). Важной задачей является разработка новых эффективных активаторов и создание каталитических систем с их участием.

Ранее нами были разработаны [2-4] новые эффективные активаторы металлоценовых катализаторов изобутилалюминия. С применением арилоксидов изобутилалюминия созданы арилоксиды новые металлоценовые каталитические системы для полимеризации этилена и пропилена. Достоинствами систем являются: высокая и сопоставимая с МАО-активированными катализаторами активность в процессах полимеризации в толуоле и в среде алифатических углеводородов; применение низких мольных избытков легко синтезируемых ИЗ доступных И дешевых компонентов, устойчивых при хранении арилоксидизобутилалюминиевых активаторов (AI/M ~ 10²). Интересной задачей являлось исследовать каталитические системы в процессах синтеза этилен – пропиленовых и этилен-пропилен-диеновых сополимеров.

В докладе будут представлены результаты сополимеризации этилена с пропиленом и терполимеризации этилен/пропилен/5-этилиден-2-норборнен на новых каталитических системах металлоцен/I-DTBP (металлоцен = EtInd₂TiMe₂, rac-EtInd₂ZrMe₂, rac-EtInd₂HfMe₂, rac-Et(2-MeInd)₂ZrMe₂, rac-Me₂Si(2-MeInd)₂ZrMe₂; I-DTBP = (2,6tBu₂C₆H₃₀-)AliBu₂)), а также данные по составу, молекулярно-массовым, теплофизическим и механическим свойствам синтезированных полимерных образцов. Показано, что наиболее высокие значения прочности на разрыв (⊠р) и удлинения при разрыве (⊠р) для этилен-пропиленовых сополимеров и терполимеров получены на системах rac-Me₂Si(2-Me-Ind)₂ZrMe₂/I-DTBP и rac-EtInd₂ZrMe₂/I-DTBP, соответственно. Наилучшие релаксационные свойства обнаружены для сополимеров, синтезированных с применением rac-EtInd₂HfMe₂/I-DTBP. На примере каталитической системы rac-EtInd₂HfMe₂/I-DTBP продемонстрирована возможность синтеза терполимеров с высоким содержанием пропилена (до 39 вес. %) и 5-этилиден-2-норборнена (до 18 вес. %). Полученные результаты свидетельствуют об эффективности новых каталитических систем в синтезе этиленпропиленовых сополимеров с широким набором свойств.

Тезисы подготовлены по материалам, полученным согласно государственному заданию Министрства науки и высшего образования РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е., Бадамшина Э.Р., Сангинов Е.А. Успехи в синтезе этилен-пропилен-диеновых эластомеров ионно-координационной полимеризацией на моноцентровых каталитических системах новых поколений//Высокомолекулярные соединения. Серия С, 2020, 62, №1, с 3-19.
- Файнгольд Е.Е., Бравая Н.М., Панин А.Н., Саратовских С.Л., Бабкина О.Н. Применение арилоксидов изобутилалюминия в качестве активаторов диалкильных металлоценовых катализаторов гомополимеризации этилена, пропилена, сополимеризации этилена с пропиленом и тройной сополимеризации этилена, пропилена и диена. гомогенные металлоценовые каталитические системы для синтеза гомо- и сополимеров олефинов и диенов. способ получения гомо- и сополимеров олефинов и диенов. способ стабилизации гомо- и сополимеров олефинов и диенов// Патент РФ № 2588496, 27.06.2016.
- 3. Faingol'd E.E., Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Privalov V.I. Isobutylaluminum Aryloxides as Metallocene Activators in Homo- and Copolymerization of Olefins //J.Appl.Polym.Sci. 2016, V. 133, P. 43276.
- 4. Faingol'd E.E., Zharkov I.V., Bravaya N.M., Panin A.N., Saratovskikh S.L., Babkina O.N., Shilov G.V. Sterically crowded dimeric diisobutylaluminum aryloxides: synthesis, characteristics, and application as activators in homo- and copolymerization of olefins// J. Organomet. Chem. 2018. V. 871. P. 86.

ДОЛГОВРЕМЕННАЯ ПОЛЗУЧЕСТЬ 11%CR-4%CO МАРТЕНСИТНОЙ СТАЛИ ДЛЯ ЛОПАТОК ПАРОВЫХ ТУРБИН LONG-TERM CREEP BEHAVIOR OF A 11%CR-4%CO MARTENSITIC STEEL FOR STEAM BLADES

Федосеева А.Э., Никитин И.С.

Fedoseeva A.E., Nikitin I.S.

¹ Россия, Белгородский государственный национальный исследовательский университет, fedoseeva@bsu.edu.ru

Современное развитие энергетического машиностроения направлено на увеличение количества сгораемого твердого топлива (для угольных электростанций) вследствие увеличения температуры сгорания и сокращения количества вредных выбросов (в т.ч. углекислого газа) в атмосферу. Этого можно добиться, введя в эксплуатацию энергоблоки, работающие при суперсверхкритических параметрах пара (ССКП), а именно, давлении пара 30 МПа и температуре пара 620-650°С, которые являются недосягаемыми при применении традиционных ферритных сталей [1,2]. Переход на ССКП пара позволит повысить КПД энергоблоков с 36% до 45% по сравнению с энергоблоками, разработанными в начале 60-х годов прошлого века. В течение последних 50 лет основными материалами для котельных и турбинных установок электростанций являлись стали перлитного (12Х1М1Ф, 15Х1МФ, Р22) и бейнитного класса (Р23, Р24). При всех своих различиях по химическому и фазовому составу эти стали объединяют принципы легирования, схема термической обработки и получаемая структура. В РФ на данный момент отсутствуют сертифицированные высокотемпературные материалы для паровых турбин, что сдерживает развитие российских энергоблоков. Таким образом, принципиальным вопросом является разработка отечественных жаропрочных сталей нового поколения, работоспособных при температурах до 650°С, что даст возможность строить энергоблоки с максимальными параметрами пара до 620°С при давлении до 300 атмосфер. Эта проблема может быть решена при использовании наноструктурированных жаропрочных сталей мартенситного класса нового поколения, сохраняющих жаропрочные и коррозионные свойства при экстремальных условиях действия высокотемпературной рабочей среды. Эти стали имеют не только высокое сопротивление ползучести, но и относительно низкую стоимость, что обеспечивает высокую эффективность их использования. Исследуемые стали могут быть использованы в качестве материала для изготовления лопаток

Секция I: Конструкционные материалы

паровых турбин для тепловых электростанций, работающих на ССКП пара (T=620-650°C, P=250-350 атмосфер). Высокое сопротивление ползучести 9-12% Сг мартенситных сталей достигается за счет формирования структуры троостита отпуска со строгой иерархической структурой после термической обработки [1-4]. Границы исходных аустентных зерен и реек стабилизированы зернограничными частицами карбида M₂₃C₆ и фазы Лавеса, в то время как мелкие карбонитриды МХ внутри реек выступают в качестве препятствий для движения дислокаций.

На основе предыдущих работ был разработан микроструктурный дизайн 12%Сг сталей путем оптимизации аустенит- и феррит-стабилизирующих элементов. Было показано, что только микроструктурный дизайн, основанный на низком содержании азота, обеспечивает высокую длительную прочность при долговременной ползучести мартенситных сталей с 10-12% хрома [3,4]. Увеличение содержания хрома до 12% в изучаемых сталях, необходимое для повышения сопротивления окислению вплоть до 650°С, в совокупности с низким содержанием азота было скомпенсировано увеличением содержания элементов замещения, стабилизирующих аустенит, а именно повышено содержание кобальта до 4% и бора до 0,012%, добавлена медь до 1%. Скорректированный микроструктурный дизайн новых сталей позволил получить содержание дельта-феррита менее 10%. Повышение содержания кобальта и бора должно обеспечить замедление диффузионноконтролируемых процессов типа переползания дислокаций и укрупнения частиц вторичных фаз по механизму Оствальда. Добавление меди обусловлено возможностью образованием нанокластеров с размером 3-5 нм при отпуске, которые, являясь местами зарождения частиц фазы Лавеса, выделяемых при ползучести, провоцируют более мелкодисперсное распределение этой фазы. Комплексное воздействие указанных легирующих элементов должно способствовать повышению сопротивления ползучести 12% Сг сталей. Целью настоящей работы является установление свойств при долговременной ползучести при 650°С для 11%Сг исследуемой стали в сравнении с 9%Сг сталью, на основе которой был разработан химический состав 12%Сг исследуемой стали.

Химический состав изучаемой 12% Cr-4% Co стали в сравнении с 9% Cr сталью представлен в таблице 1.

Таолица Т. Химическии состав изучаемой Т2%СГ-3%СО стали в сравнении с 9%СГ сталями
--

Плавка	C	Cr	Со	Мо	W	V	Cu	Nb	В	N	Si	Mn
11%Cr-4%Co	0.09	11.3	3.9	0.63	2.4	0.24	0.78	0.07	0.009	0.003	0.03	0.06
9%Cr-3%Co	0.12	9.3	3.1	0.44	2.0	0.23	-	0.06	0.005	0.05	0.08	0.20

Исследуемая 12%Сг-4%Со сталь была выплавлена в Институте черной металлургии (Institut für Eisenhüttenkunde (IEHK)), г. Аахен, Германия в вакуумно-индукционной печи, что позволило получить низкое содержание таких элементов, как N, Mn, Ni, S, P и AI и высокое содержание бора. Термическая обработка обеих сталей включала в себя нормализацию с температуры (1050±10)°С, время выдержки 1 час, охлаждение на воздухе, и последующий отпуск в течение 3 часов при температуре (770±10)°С для 12%Сг-4%Со стали и (750±10)°С для 9%Сг стали, охлаждение на воздухе. Плоские образцы с длиной рабочей части 25 мм и поперечным сечением 7×3 мм² и цилиндрические образцы с длиной рабочей части 60 мм и диаметром 6 мм были испытаны на длительную прочность при температуре 650°С при приложенных напряжениях, варьируемых от 120 МПа до 80 МПа с шагом 20 МПа. Исследования структуры были выполнены с использованием оптического микроскопа Quanta 600FEG (СЭМ) и просвечивающего электронного микроскопа JEM Jeol-2100.

На рис. 1 представлены изображения исходной структуры исследуемой 11%Cr-4%Co стали перед испытанием на длительную прочность, полученные методом оптической металлографии и растровой электронной микроскопии, после термической обработки, заключающейся в нормализации с 1050°C с последующим отпуском при 770°C в течение 3 часов.



Рис.1 Исходная структура изучаемой 12%Cr-4%Co стали перед испытанием на длительную прочность.

Размер исходного аустенитного зерна после нормализации с 1050°С составил 51 мкм, доля δ-феррита не превышает 5% (рис. 1а). Исходная структура имеет строгий иерархический характер: исходные аустенитные зерна разделяются на блоки, которые, в свою очередь, делятся на пакеты, которые состоят из мартенситных реек. Средний размер мартенситных реек составляет около 300 нм. Высокая плотность дислокаций (-2×10¹⁴ м⁻²) была обнаружена внутри мартенситных реек. Частицы карбидов М₂₃С₆, обогащенные Cr, Fe и W, декорируют границы исходных аустенитных зерен, пакетов, блоков и мартенситных реек (рис. 16). Средний размер частиц М₂₃С₆ по границам исходных аустенитныъ зерен и мартенсиных реек составил около 70 нм. Внутри мартенситных реек различимы частицы карбидов NbC со средним размером 40 нм.

Механическое поведение при ползучести изучаемой 11%Cr-4%Co стали в сравнении с 9%Cr сталью представлено на рис. 2.



Рис.2 Зависимость времени до разрушения от приложенного напряжения 11%Cr-4%Co стали в сравнении с 9%Cr сталью после испытаний на длительную прочность при 650°C.

Из рис. 2 видно, что при испытаниях на длительную прочность в условиях 650°C/120-80 МПа исследуемая 11%Cr-4%Co сталь не демонстрирует каких-либо переломов на кривой длительной прочности, в то время как 9%Cr-3%Co имеет явный переломомв после 2000 час ползучести. В условиях ползучести 650°C/120-80 МПа время до разрушения исследуемой 12%Cr-4%Co стали и 9%Cr-3%Co стали близки, исследуемая сталь не имеет преимуществ в сопротивлении ползучести при приложенных напряжениях ниже 120 МПа.

Предполагается, что высокое сопротивление ползучести исследуемой 12% Сг-4% Со стали в области кратковременной ползучести обусловлено высокой термической стабильностью структуры троостита отпуска,

сформированной после термической обработки (рис. За). В то время как при долговременной ползучести структура троостита отпуска эволюционирует в субзеренную структуру с существенным снижением плотности дислокаций внутри мартенситных реек (рис. Зб).



Рис. З Изображение структуры 11%Cr-4%Co стали после испытаний на длительную прочность в условиях 650°C/180 МПа (a) и 650°C/100 МПа (б).

В рабочей части образца 11%Cr-4%Co стали после испытания на длительную прочность в условиях 650°C/100 МПа размер субзерен достигает 910 нм. Значительные изменения происходят и с частицами вторичных фаз. Так, частицы фазы Лавеса, выделяющиеся в процессе ползучести, существенно укрупняются до 170 нм, карбиды М₂₃C₆ увеличились в размерах до 110 нм. Напротив, карбиды NbC сохраняют свой размер в пределах 40-50 нм. Выделения частиц Z-фазы не обнаружено. К критическим микроструктурным изменениям, приводящим к снижению сопротивления ползучести, могут быть отнесены укрупнение частиц фазы Лавеса и образование субзеренной структуры.

Работа выполнена за счет гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук (Конкурс - МК-2019) (соглашение № 075-15-2019-1165). Авторы выражают благодарность центру коллективного пользования «Технологии и Материалы НИУ «БелГУ»» за предоставленное оборудование для проведения механических испытаний и структурных исследований.

- 1. Abe F. Alloy design of creep resistant 9Cr steel using a dispersion of nano-sized carbonitrided // International journal of pressure vessels and pipng, 2007, Vol. 84. Pp. 3-12.
- 2. Armaki H.GH., Chen R.P., Maruyama K., Igarashi M. Premature creep failure in strength enhanced high Cr ferritic steels caused by static recovery of tempered martensite lath structure // Materials science and engineering A, 2010, Vol. 527. Pp. 6581-6588.
- 3. Mishnev R, Dudova N., Kaibyshev R., On the origin of the superior long-term creep resistance of a 10% Cr steel // Materials science and Engineering A, 2018, Vol. 713. Pp. 161-173.
- 4. Fedoseeva A., Dudova N., Kaibyshev R. Creep strength breakdown and microstructure volution in a 3%co modified P92 steel // Materials science and Engineering A, 2016, Vol. 654. Pp. 1-12.

КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИТ С ПОСЛОЙНОЙ УКЛАДКОЙ АРМИРУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА LAMINATED REINFORCEMENT OF CERAMIC COMPOSITE

Фролова М.Г.¹, Лысенков А.С.¹, Титов Д.Д.¹, Ким К.А.¹, Истомина Е.И.², Плохих А.И.³, Каргин Ю.Ф.¹ Frolova M.G., Lysenkov A.S., Titov D.D., Kim K.A., Istomina E.I., Plokhikh A.I., Kargin Yu.F.

¹Россия, Москва, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова Российской академии наук,

frolovamarianna@bk.ru

²Россия, Сыктывкар, Институт химии Коми НЦ УрО Российской академии наук ³Россия, Москва, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана

Керамика на основе карбида кремния обладает высокой прочностью и твердостью, стойкостью к перепадам температур, влиянию агрессивных сред и механическому воздействию. Характеристики карбидкремниевых материалов позволяют использовать его во многих областях промышленности: авиа- и ракетостроении, машиностроении [1, 2].

Использование армирующих компонентов для упрочнения карбидкремниевой керамики — создание керамоматричного композита — расширяет границы использования и срок службы изделий, благодаря более сложному, в сравнении с монолитной керамикой, механизму разрушения [3].

В работе получены композиты на основе карбида кремния с послойной укладкой текстильного армирующего компонента. В качестве исходных компонентов использована шихта фирмы Saint Gobain, состоящая из порошка карбида кремния размерностью 1 мкм и спекающей добавки в виде смеси оксидов Y₂O₃ и AI₂O₃. В качестве армирующего компонента использована ткань, полученная следуя методике [4], основанной на силицировании углеродной ткани парами SiO. Исследованы свойства армирующего компонента: элементный и фазовый анализ, прочность на разрыв. Согласно проведенному фазовому анализу, полученная ткань состоит из двух политипов SiC – α-SiC (COD карточка 96-901-1662) и β-SiC (COD карточка 96-101-0996) [5]. Прочность на растяжение 1500 МПа. Содержание кислорода в волокнах не превышает 2,3 мас.%.

Формование композита осуществляли с помощью послойной укладки порошкового компонента и текстильного армирующего слоя карбидкремниевой ткани в цилиндрической пресс-форме и последующее одностороннее полусухое прессование при давлении 100 МПа. Обжиг проводили методом горячего прессования при удельном давлении 30 МПа и температуре 1850°С с выдержкой 30 минут в атмосфере аргона.

Свойства полученных композитов SiC/SiCf определяли по стандартным методикам: прочность на изгиб методом трехточечного нагружения согласно ГОСТ Р 57749-2017 на разрывной машине Shimadzu AG-300kNX; ударную вязкость согласно ГОСТ 473.11-81. Установлено, что свойства полученных композитов в 1,5 раза выше свойств монолитной карбидкремниевой керамики.

Работа проводилась при финансовой поддержке программы УМНИК №14009ГУ/2019.

- 1. Frolova, M. G., et al. Properties of silicon carbide fibers obtained by silicification of carbon fabric with SiO vapours//Ceramics International. 2020, Vol. 46. Issue 11. Part A.1 P. 18101-18105.
- 2. Perevislov S. N. et al. Preparation and Properties of Reinforced Engineering Materials //Refractories and Industrial Ceramics. 2019. T. 59. №. 5. C. 534-544.
- 3. Schönfeld, K., Klemm, H. Interaction of fiber matrix bonding in SiC/SiC ceramic matrix composites//Journal of the European Ceramic Society. 2019, 39(13). P. 3557-3565.
- Istomina, E. I., Istomin, P. V., Nadutkin, A. V., Grass, V. E., Presniakov, M. Y., Lysenkov, A. S., & Frolova, M. G. Siliciding of carbon fabrics with gaseous SiO//In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019, Vol. 525. No. 1. P. 012059

5. Gražulis, S., Chateigner, D., Downs, R., Yokochi, A. F. T., Quirós, M., Lutterotti, L., Manakova, E., Butkus, J., Moeck, P. Crystallography Open Database - an open-access collection of crystal structures//J. Appl. Cryst. 2009, Vol. 42. Part 4. P. 726-729

MEXAHИЗМЫ УМЕНЬШЕНИЯ СКАЧКОВ МАГНИТНОГО ПОТОКА В СВЕРХПРОВОДЯЩЕМ НИОБИИ MECHANISMS FOR DECREASING MAGNETIC FLUX JUMPS IN A SUPERCONDUCTIVE NIOBIUM

Чикуров Д.С., Волков М.П. Chikurov D.S., Volkov M.P.

Россия, Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе, d.chikurov@yandex.ru

Представлены результаты исследований электродинамического и теплового механизмов подавления скачков магнитного потока в сверхпроводящем ниобии. Проведенные исследования показали, что размещение хорошо проводящего материала вблизи плоского сверхпроводящего образца существенно уменьшало скачки потока в поперечном магнитном поле, в то время как в продольном поле ощутимого влияния на скачки потока не наблюдалось. Таким образом, электродинамическое торможение вихревыми токами в хорошо проводящем материале является более эффективным механизмом подавления скачков магнитного потока по сравнению с тепловым механизмом. Также было подтверждено, что скачки магнитного потока происходят с краев плоского образца, поэтому для эффективной борьбы со скачками магнитного потока не обязательно покрывать всю поверхность образца хорошо проводящим металлом.

При проникновении магнитного потока в сверхпроводники 2 рода происходит зацепление (пиннинг) вихрей Абрикосова на дефектах структуры. Это приводит к образованию градиента плотности вихрей. Флуктуационный срыв одного вихря (или связки вихрей) с центра пиннинга приводит к диссипации энергии и вызывает скачкообразное проникновение магнитного потока в сверхпроводник. Для предотвращения негативных последствий скачков магнитного потока сверхпроводящие провода помещают в матрицу хорошо проводящего материала (медь или алюминий). Проводящая матрица эффективно отводит тепло от области скачка потока и забирает на себя часть транспортного тока при переходе части сверхпроводника в нормальное состояние, уменьшая джоулеву диссипацию в нагретой области (тепловой механизм стабилизации). Кроме того, скачок потока в сверхпроводнике индукционно вызывает в проводящей матрице экранирующие токи, поле которых тормозит развитие скачков потока (электродинамическое торможение).

В ряде работ было проведено исследование скачков магнитного потока в сверхпроводящей пластине магнитооптическим методом. Была обнаружена дендритная структура скачка магнитного потока, которая развивается с краев образца [1]. С использованием этого метода было также показано, что хорошо проводящая пластина, наложенная поверх сверхпроводника, эффективно подавляет скачки магнитного потока даже при отсутствии теплового контакта этой пластины со сверхпроводником (электродинамический механизм торможения) [2, 3].

В нашей работе были проведены исследования скачков магнитного потока в сверхпроводящей ниобиевой фольге при ориентации магнитного поля нормально плоскости фольги и параллельно и подтверждена эффективность электродинамического механизма торможения. Были измерены зависимости намагниченности М от магнитного поля H, направленного нормально и продольно плоскости ниобиевой фольги, с использованием вибрационного магнетометра при температурах ниже критической.

На рис. 1 представлены зависимости намагниченности М от магнитного поля Н для тонкой фольги ниобия в продольном и поперечном магнитном поле. Для обеих геометрий наблюдается сильный гистерезис кривой намагниченности, обусловленный сильным пиннингом магнитного потока и для обоих случаев наблюдаются существенные скачки магнитного потока.



Рис. 1 Зависимость намагниченности M от магнитного поля H тонкой фольги ниобия для случаев продольной (красный) и поперечной (синий) ориентации внешнего магнитного поля при температуре 2К.

Для исследования влияния хорошо проводящей пластины вблизи сверхпроводника второго рода на скачки магнитного потока были проведены измерения магнитного момента от магнитного поля того же ниобиевого образца, но с наложением на него медного диска того же диаметра и толщиной 2 мм.

При наличии медного диска можно ожидать тепловую стабилизацию относительно скачков магнитного потока для обеих геометрий. В то же время в поперечной геометрии скачок магнитного потока будет приводить и к изменению магнитного потока через медную пластину, вызывать тем самым экранирующие токи, магнитное поле которых будет тормозить развитие скачка (электродинамический механизм). Для продольной же геометрии скачок потока, проходящий по толщине образца, будет приводить к пренебрежимо малому изменению потока через медную пластину механизм в этом случае не реализуется.

На рис. 2 представлена часть кривых намагниченности до наложения медного диска и после. Видно, что после наложения медного диска количество и амплитуда скачков магнитного потока уменьшились. В случае продольной ориентации внешнего магнитного поля (рис. 3 справа) амплитуда и количество скачков не изменились, изменилось только их взаимное положение друг относительно друга. Таким образом, тепловой механизм стабилизации не эффективен и не приводит к подавлению скачков потока.



Рис. 2 Зависимость намагниченности M от магнитного поля H тонкой фольги ниобия с наложением медного диска и без него для случаев поперечной (график слева) и продольной (график справа) ориентации внешнего магнитного поля при температуре 3К.

А так как тепловой механизм должен одинаково работать и в продольной, и в поперечной ориентации магнитного поля, то и в поперечной ориентации будет неэффективным. Отсюда следует вывод, что наблюдаемое уменьшение величины и количества скачков потока в поперечной геометрии при наложении медного диска связано исключительно с электродинамическим механизмом подавления скачков магнитного потока.

Дополнительным свидетельством в пользу этого вывода являются результаты экспериментов по измерению M(H) фольги ниобия с наложенным на нее медным кольцом при нормальной ориентации магнитного поля. Было показано, что и в этом случае уменьшение величины и количества скачков магнитного потока почти такое же, как и в случае с наложением сплошного медного диска. Тем самым подтверждено развитие скачков потока с краев образца и эффективность электродинамического механизма торможения.

Выводы.

Таким образом, для тонкого сверхпроводника в поперечном поле электродинамическое торможение является эффективным механизмом подавления скачков магнитного потока, что может быть использовано при проектировании и создании магнитных систем с участием сверхпроводников 2 рода.

- 1. J. I. Vestgarden, D. V. Shantsev, Y. M. Galperin, T. H. Johansen, Dynamics and morphology of dendritic flux avalanches in superconducting films// Phys. Rev. B, 84, 054537 (2011)
- V. V. Yurchenko, A. J. Qviller, S. Chaudhuri, I. J. Maasilta, D. V. Shantsev, Y. M. Galperin, T. H. Johansen, Suppression of magnetic flux avalanches and recovery of the critical state in superconducting NbN films// Phys. Rev. B 84, 054537 (2013)
- 3. F. Colauto, E. Choi, J. Y. Lee, S. I. Lee, E. J. Patiño, M. G. Blamire, T. H. Johansen, W. A. Ortiz, Suppression of flux avalanches in superconducting films by electromagnetic braking// Appl. Phys. Lett. 96, 092512 (2010)

РАЗРАБОТКА ФИЗИЧЕСКИХ ОСНОВ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ ВЫСОКОГО ДЕМПФИРОВАНИЯ МЕТОДОМ СВАРКИ ВЗРЫВОМ DEVELOPMENT OF PHYSICAL BASIS FOR FORMATION OF HIGH-STRENGTH BIMETALLIC DAMPING ALLOYS USING EXPLOSION WELDING

Чудаков И.Б.¹, Федотова Н.Л.¹, Александрова Н.М.¹, Полякова Н.А.¹, Макушев С.Ю.¹, Сайков И.В.² Chudakov I.B.¹, Fedotova N.L.¹, Alexandrova N.M.¹, Polyakova N.A.¹, Makushev S.Yu.¹, Saikov I.V.² ¹ Россия, ФГУП ЦНИИчермет им. И.П.Бардина, i-chudakov@yandex.ru ² Россия, ФГБУН ИСМАН им. А.Г.Мержанова РАН, revan.84@mail.ru

Современные научные и технологические достижения обеспечивают человеку высокие качество жизни и уровень комфорта, но в то же время ставят новые проблемы, которые ранее не казались достаточно актуальными. Одной из таких проблем является борьба с шумами и вибрациями, оказывающими вредное воздействие как на машины и механизмы, так и на человека и окружающую среду. Долгое время проблема борьбы с шумами и вибрациями решалась за счет использования неметаллических материалов, таких, как резина, пластики и т.п. Однако их эффективность существенно снижалась по причине их низких механических свойств, а также из-за ряда других недостатков, особенно: непереносимости нагрева, даже локального. Обнаружение металлических сталей и сплавов, обладающих высоким уровнем поглощения энергии упругих колебаний - так называемых сплавов высокого демпфирования (СВД), открыло новые перспективы в области контроля уровня шума и вибрации. Однако известные в настоящее время СВД все же уступают по уровню механических свойств высокопрочным конструкционным сталям, что ограничивает практическое применение этих демпфирующих материалов. В этой связи работы в области совершенствования механических и потребительских свойств СВД остаются по-прежнему актуальными.

В настоящей работе изучали возможность получения биметаллических материалов, сочетающих высокие прочностные характеристики и высокий уровень демпфирования, свойственный СВД, за счет наличия массивной демпфирующей прослойки. Для получения надежного соединения разнородных металлических материалов использовали известную методику сварки взрывом [1].

При выборе демпфирующей составляющей композитного материала учитывалось следующее обстоятельство. В условиях эксплуатации конструкционного композитного материала более «мягкая» составляющая будет находиться под воздействием внешних напряжений, обусловленных различием в коэффициентах теплового расширения разнородных сплавов. В этой связи в качестве демпфирующей составляющей композита были выбраны СВД, малочувствительные к влиянию внешних напряжений. На основании проведенных нами ранее исследований [2] требуемому условию удовлетворяют СВД системы Mn-Cu с термоупругим мартенситным ГЦК-ГЦТ превращением. Результаты изучения влияния внешних статических напряжений на демпфирующую способность сплава с 60 масс.% Mn (60Г40Д) приведены в таблице 1.

Анализ данных, приведенных в Таблице 1, показывает, что демпфирующая способность сплава почти не зависит от внешних напряжений, более того в области амплитуд ε = 1x10⁻⁴ наблюдается некоторое возрастание демпфирующей способности под воздействием внешних нагрузок. Подобное поведение сплавов системы Mn-Cu обусловлено высоким уровнем собственных внутренних напряжений в этих сплавах, которые возникают на границах мартенситных кристаллов с различной ориентацией оси «с» [2-4]. Именно поэтому в качестве демпфирующей основы биметаллического композита были использованы двойные сплавы Mn-Cu с содержанием Mn от 60 до 80 %, а также легированные Ni и Cr высокомарганцевые сплавы этой системы. Высококачественная высокопрочная сталь марки 30ХГСА служила в качестве упрочняющего поверхностного слоя композита. Выбор этой марки стали был связан с тем, что стандартные для неё режимы термической обработки и режимы термической обработки сплавов высокого демпфирования совпадают (температура закалки 800-850°C,

температура отпуска 400-450°С), что позволяет осуществлять термообработку сформированного взрывом биметаллического материала.

$\sigma_{ ext{stat}}$,	Удельная демпфирующая способность ψ (%) при различных амплитудах колебаний $arepsilon$										
MPa	ε = 1x10 ⁻⁴	ε = 2x10 ⁻⁴	$\varepsilon = 3 \times 10^{-4}$	ε = 4x10 ⁻⁴	ε = 8x10 ⁻⁴	ε = 12x10 ⁻⁴					
0	12,0	16,5	21,0	23,5	33,5	42,0					
8.1	12,4	17,0	21,2	32,5	32,5	40,0					
19,8	12,7	16,7	22,0	32,5	32,5	39,2					
31,5	16,8	16,8	22,5	32,9	32,9	39,2					
46,8	16,9	16,9	22,3	32,5	32,5	39,6					
78,3	16,9	16,9	22,0	31,1	31,1	38,0					

Таблица 1. Влияние внешних статических напряжений σ_{stat} на демпфирующую способность ψ сплава Cu-60%Mn.

Эксперименты по получению двухслойного металлического композита методом сварки взрывом проводили по стандартной плоской схеме с параллельным расположением пластин. В качестве взрывчатого вещества использовали аммонит 6ЖВ. Перед сваркой взрывом обе заготовки были закалены. Исследуемые композиционные материалы формировались при давлениях соударения от P=20,7 ГПа до P=11,2 ГПа. Толщина материала основы (демпфирующий сплав) варьировалась от t=2,4мм до t=9мм; а толщина высокопрочного слоя (сталь 30ХГСА) — от 1,2 до 1,5мм. После проведения сварки взрывом исследовалась кинетика изменения демпфирующих и механических свойств материала и его структуры в процессе отпуска при температурах 400-450°С, а также контролировались адгезионные свойства соединения. Структурное состояние композитного материала изучали методами рентгенографии, а также электронной и оптической микроскопии. Демпфирующие свойства композита измеряли методом обратного изгибного маятника [5].

Работоспособность любых биметаллических материалов определяется адгезионными характеристиками границы раздела. На рисунке 1 приведено электронномикроскопическое изображение поверхности разрушения биметалла 30ХГСА-60Г40Д после испытания на ударный изгиб при T=20°C (левая часть фрактограммы — рисунок 1а — относится к сплаву 60Г40Д, а правая часть — к стали 30ХГСА). Рисунок 1а показывает, что характер разрушения биметаллического образца является вязким. На границе раздела двух материалов расслоение не происходит даже в области разрыва металла, как для образца непосредственно после сварки взрывом, так и для этого же материала (рис.1б) после дополнительного отжига 400°С в течение 1 часа. Испытания на циклический изгиб также не выявили расслоения материала.



Рис.1. Рельеф поверхности излома биметалла 60Г40Д-30ХГСА: околошовная зона после сварки взрывом (а) и граница раздела после отжига 400°С х 1час (б).

Твердость переходной зоны непосредственно после сварки взрывом составляет 18HRC, а после старения повышается до 28 HRC. Твердость поверхностного упрочненного слоя при этом достигает 52 HRC. Предел прочности поверхностного слоя превышает 1100 MPa. В то же время твердость демпфирующей составляющей на стадии максимального демпфирования составляет всего 5-6HRC. Таким образом, используя сварку взрывом, удается обеспечить надежное поверхностное упрочнение СВД, который сам по себе является недостаточно

прочным, чтобы служить в качестве современного конструкционного материала. Для некоторого числа практических применений полученного композиционного материала наиболее важным является повышение значений твердости поверхностного слоя.

Ударно-волновое воздействие оказывает существенное влияние на кинетику ГЦК-ГЦТ превращения в демпфирующей составляющей композитного материала. На рисунке 2 приведены данные об изменении степени тетрагональности монолитного сплава 60Г40Д, а также демпфирующей составляющей биметалла того же состава в процессе отжига при 400°С. Можно видеть, что степень тетрагональности демпфирующей составляющей композитного материала в процессе отжига растет быстрее, чем у контрольного образца, не подвергавшегося сварке взрывом.



Рис.2. Изменение степени тетрагональности монолитного сплава Cu-60%Mn (1) и демпфирующей компоненты биметалла этого же состава (2) в процессе отжига.

Проанализируем причины описанного выше эффекта. Лежащее на поверхности объяснение, связывающее его с ускорением диффузионных процессов в демпфирующей компоненте биметалла под импульсным воздействием генерируемых взрывом высоких давлений [1] не вполне корректно. Такого рода процессы имеют место только в очень узкой зоне материала, прилегающей к контактной, и не затрагивают основной массив демпфирующего сплава. Очевидно, что в биметаллическом материале действуют и другие, более фундаментальные факторы, приводящие к ускорению протекания мартенстного ГЦК-ГЦТ превращения. Одним из таких факторов, наиболее вероятно, является нижеследующий. Как отмечалось ранее, значения коэффициентов теплового расширения стали 30ХГСА и сплава Mn-Cu существенно различаются (~11-13x10⁻⁶ 1/K и ~22-26x10⁻⁶ 1/K, соответственно) [6]. В этой связи при охлаждении биметалла с температуры T~ 400°С его демпфирующая компонента будет находиться под действием существенных двухосных растягивающих напряжений, что в сплавах с термоупругим мартенситным превращением приводит к повышению температуры превращения [7] и, соответственно, к росту степени тетрагонольности мартенситной ГЦТ-фазы при комнатной температуре.

Наложение внешних двухосных напряжений может приводить и к возрастанию скорости спинодального распада в сплаве Mn-Cu на области, обогащенные и обедненные Mn и, соответственно, в результате инициируется протекание так называемого наведенного ГЦК-ГЦТ превращения [3]. Кроме того, обработка взрывом приводит к измельчению зерна в композитном материале и к перераспределению дефектов кристаллической структуры. При этом в переходной зоне биметалла наблюдается дисперсная, практически нано-кристаллическая микроструктура с размером зерна 1-2 нм.



Рис.3. Влияние продолжительности отжига при T=400°С на демпфирующую способность сплава Cu-60%Mn (a) и биметалла на его основе (б) для различных амплитуд колебаний ε: 2x10⁴ (1); 5x10⁴ (2); 19x10⁴ (3).

Указанные выше особенности структурного состояния биметаллического материала оказывают существенное влияние на уровень его демпфирующих свойств. Сопоставим характер изменения демпфирующих свойств исходного демпфирующего сплава и биметаллического материала в процессе отжига при 400°С. При выдержках 1-4 часа демпфирующая способность сплава 60Г40Д практически не зависит от амплитуды колебаний в области амплитуд (т.е. относительных удлинений є) от 2х10⁻⁴ до 19х10⁻⁴. Ситуация кардинально меняется при увеличении продолжительности отжига от 4 до 16 часов. В области средних и высоких значений амплитуд колебаний на поздних стадиях отжига демпфирующая способность небиметаллического сплава си-60%Мп снижается, и существенно (рисунок 3а).

Демпфирующая способность биметалла достигает высоких значений уже после 4-х часового отжига и при дальнейшем увеличении его продолжительности изменяется некардинальным образом. Отметим, что максимальный уровень ψ в биметалле реализуется при условии соотношения толщин демпфирующего и упрочняющего слоев ~ 2 : 1. Обращает на себя внимание тот факт, что характер амплитудной зависимости демпфирующей способности монолитного СВД Си-60%Мп практически совпадает с типом кривой демпфирующей способности для биметалла на его основе (в состоянии максимального демпфирования материала), как это показано на рисунке 4. Подобный характер зависимости может быть описан законом, близким к параболическому, и является характерным для высокодемпфирующих сплавов на основе металлической системы Mn-Cu.



Рис.4. Амплитудные зависимости демпфирующей способности СВД Си-60%Мп (а) и биметалла (б) после отжига при 400°С в течение 9 и 4 часов соответственно.

Аналогичный характер амплитудной зависимости небиметаллического СВД 60Г40Д и биметалла на его основе указывает на то, что взрывное воздействие не оказывает кардинального влияния на механизм демпфирования в демпфирующей компоненте биметалла. Рассеяние энергии упругих колебаний и в том и в другом случае обеспечивает гистерезисное перемещение границ тетрагональных доменов в поле внешних знакопеременных напряжений. Максимально достигаемая демпфирующая способность биметаллического сплава

высокого демпфирования (у ~ 25%) несколько ниже, чем в небиметаллическом СВД того же состава (где у ⊠ достигает 48%).



Рис.5. Амплитудная зависимости демпфирующей способности биметалла на базе демпфирующего сплава 80Mn-15Cu-3Cr-2Ni после отжига при 450°C в течение 15 минут.

Результаты, полученные при использовании двойного сплава с Cu-60%Mn в качестве демпфирующего компонента биметалла, полностью воспроизводятся на сплавах Mn-Cu других исследованных составов. Уровень демпфирования в биметаллах на их основе отличается не более чем на 5% от приведенных выше значений. В качестве доказательства на рисунке 5 приведена амплитудная зависимость демпфирующей способности биметалла на основе сплава 80%Mn-15%Cu-3%Cr-2%Ni, которая практически повторяет ход соответствующей зависимости для двойного сплава с 60%Mn.

Достигнутый в биметаллах уровень демпфирования полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым к современным вибро- и шумопоглощающим материалам. Сочетание достаточно высокой демпфирующей способности биметаллических материалов данного типа с высокими прочностными характеристиками открывает перспективы их использования в качестве вибро- и шумопоглощающих конструкционных материалов для целого ряда важных практических применений. Установленные закономерности изменения уровня демпфирующих свойств в биметаллических высокодемпфирующих материалах позволяют более глубоко понимать особенности формирования высокого уровня демпфирующей способности в ГЦТ-сплавах на основе системы Mn-Cu с термоупругим мартенситным превращением.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку (проект РФФИ № 18-08-01506а).

- 1. Лысак В.И., Кузьмин С.И. Сварка взрывом. М.: Машиностроение, 1995, 110С.
- 2. Чудаков И.Б., Александрова Н.М., Макушев С.Ю., Турмамбеков Т.А. Влияние пластической деформации и асимметричного нагружения на свойства демпфирующих сплавов на основе Fe-AI и Mn-Cu. // Сталь, 2017, № 6, С.70-76.
- 3. Udovenko V.A., Vintaikin E.Z., Dmitriev V.B., Makushev S.Yu., Mechanism of the high damping state formation of the Mn-Cu alloys with FCT-structure. // Phys. Met. and Metallography, 1999, vol.70. P.125-132.
- 4. Винтайкин Е.З., Дмитриев В.Б., Удовенко В.А. Спинодальный распад в сплавах марганец- медь. // ФММ, 1978, том.46, Вып.4, С.790-795.
- 5. Udovenko V.A., Chudakov I.B., Polyakova N.A. Mechanism for the high damping state in alloys of the Fe-Al system. // ASTM STP 1304, ASTM, Philadelphia, 1997, P.204-213.
- 6. Зубченко Л.С., Колосков М.Н. Марочник сталей и сплавов. М.: Машиностроение, 2003, С.585-786.
- 7. Реснина Н.Н. Влияние напряжений на температурную кинетику мартенситных превращений и изменение деформации в сплавах памяти формы на основе никелида титана. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Санкт Петербургский государственный университет, 2003, 102С.

ИЗМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВА ПОВЕРХНОСТИ ПРИ УЛЬТРАЗВУКОВОМ ВЫГЛАЖИВАНИИ СТАЛЕЙ SURFACE QUALITY VARIATION IN ULTRASONIC ASSISTED BURNISHING OF STEELS

Шишкина А.В.¹, Обловацкая Н.С.¹, Слуцков В.А.¹ Shishkina A.V., Oblovatskaya N.S., Slutskov V.A.

¹ Россия, Северный (Арктический) федеральный университет, n.oblovatskaya@narfu.ru

Процесс ультразвуковой финишной обработки улучшает свойства поверхностного слоя заготовок из труднодеформируемых сталей. Традиционно улучшение качества поверхностей основано на абразивных методах, таких как шлифование, суперфиниширование, хонингование и полирование. В отличие от этих методов ультразвуковое пластическое деформирование создает определенную целостность поверхности, а также может повысить усталостную прочность и износостойкость заготовки [1] вследствие формирования остаточных напряжений сжатия [2, 3], упрочнения поверхности [1, 3] и характера формирующегося микрорельефа [4]. Применяют также деформацию поверхности шариком и роликом, полученные при этом поверхности обладают значительно лучшей текстурой и морфологией. Однако применение этих методов ограничено из-за возникновения значительных усилий и сильного трения в зоне обработки [1, 2, 3, 5].

Наложение ультразвуковых колебаний на процесс деформации, как эффективный подход к формированию микропрофиля, привлекает все больше внимания не только в области науки, но и в промышленности. Высокая скорость деформации приводит к снижению шероховатости поверхности, увеличению микротвердости и прочности [6]. По сравнению с традиционными методами пластической деформации поверхности ультразвуковая обработка является высокоэффективной и легко реализуемой на универсальных металлорежущих станках. Благодаря незначительным усилиям метод применим к деталям с низкой жесткостью [3, 4, 7].

Шероховатость рабочих поверхностей в значительной степени влияет на прочность, прочность на разрыв и износостойкость и другие эксплуатационные свойства деталей. Высокая неоднородность геометрической формы неровностей микрорельефов отрицательно сказывается на эксплуатационных свойствах поверхностного слоя. Данные исследований [5, 7, 8, 9] показывают, что ультразвуковое пластическое деформирование делает микрорельеф более равномерным и уменьшает шероховатость поверхности в несколько раз за один проход. Поэтому актуально получить закономерности, позволяющие прогнозировать состояние поверхностного слоя с требуемым качеством после ультразвуковой пластической деформации, особенно для группы материалов, которые трудно обработать из-за механических свойств исходной заготовки или в результате ее термообработки. Экспериментальные исследования проводились с применением технологического комплекса: генератор УЗГ-04М1, ультразвуковой зонд с магнитострикционным преобразователем и твердосплавный индентор с рабочей частью из твердого карбида вольфрама диаметром 6 мм. Образцы выполнены из конструкционной стали (17Х18Н9 и 20Х1М1Ф1ТР: диаметр 35 мм, длина 300 мм) с начальной шероховатостью Ra = 1-2 мкм, а также из инструментальных сталей P6M5 и 9XC (диаметр 48 мм, длина 10 мм). Обработка проводилась с применением смазочно-охлаждающих жидкостей И-20А и индустриального масла. Шероховатость поверхности измерялась до и после ультразвуковой обработки с помощью профилометра Mitutoyo SJ-201.

Для получения зависимости шероховатости поверхностного слоя от параметров процесса ультразвуковой чистовой обработки использовался линейный регрессионный анализ. Подача, мощность ультразвукового воздействия и статическая сила рассматриваются в качестве основных факторов, влияющих на качество поверхности.

На основании результатов эксперимента получены следующие аналитические модели:

20X1M1Ф1TP	Ra = 1.9706·S + 0.0013·P - 0.0011·N	(1)
17X18H9	Ra = 0.3745 + 0.5774·S - 0.0017·P - 0.0003·N	(2)
P6M5	Ra = 0.3212 + 0.4795 · S - 0.0002 · P - 0.0583 · N	(3)
9XC	Ra = 0.4628 + 0.2385·S - 0.0005·P - 0.0457·N	(4)

где Ra - шероховатость поверхности (мкм), S - подача (мм / об); P - сила прижима индентора к заготовке (H) и N - уровень мощности генератора (Bт) соответственно.

Полученные результаты позволяют утверждать, что увеличение подачи приводит к увеличению шероховатости поверхности. Увеличение мощности и статической силы ультразвукового воздействия вызывает сглаживание микронеровностей исходной поверхности. Форма и площадь контакта инструмента и заготовки зависят от статической силы, мощности ультразвукового воздействия и диаметра индентора, поэтому можно предположить, что влияние этих факторов является значительным. Это согласуется с результатами исследований в работах [4, 6, 7]. Ультразвуковое деформирование уменьшает высоту неровностей профиля на 90-120% (с 1,5 до 0,1-0,2 мкм). Аналогичные результаты получены авторами [3, 6]. Чем грубее предварительно обработанная поверхность, тем больше разница между значениями шероховатости поверхности. Из учитываемых параметров обработки подача оказывает наибольшее влияние на шероховатость. Следует отметить, что влияние вибраций технологической системы значительно меньше, чем при резании. Это позволяет достичь минимальной шероховатости в условиях работы на нежестком оборудовании. Полученные аналитические модели могут быть использованы для определения оптимальных режимов ультразвукового выглаживания при производстве изделий.

- 1. Wang Y. [и др.]. Investigation of ultrasonic deformation characteristics of ultrathin miniaturized TA1 foil // Materials Science and Engineering A. 2020. № February (777). С. 139070.
- 2. EI-Khabeery M.M., EI-Axir M.H. Experimental techniques for studying the effects of milling roller-burnishing parameters on surface integrity // AEJ Alexandria Engineering Journal. 2001. № 3 (40). C. 355–365.
- 3. Teramachi A., Yan J. Improving the surface integrity of additive-manufactured metal parts by ultrasonic vibration-assisted burnishing // Journal of Micro and Nano-Manufacturing. 2019. № 2 (7).
- 4. Malygin V.I. [и др.]. Dependence of surface roughness on technological conditions of ultrasonic smoothing 2018. № January 2018.

- 5. Cobanoglu T., Ozturk S. Effect of burnishing parameters on the surface quality and hardness // Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part B: Journal of Engineering Manufacture. 2015. № 2 (229). C. 286–294.
- 6. Teimouri R., Amini S., Bami A.B. Evaluation of optimized surface properties and residual stress in ultrasonic assisted ball burnishing of AA6061-T6 // Measurement: Journal of the International Measurement Confederation. 2018. № October 2017 (116). C. 129–139.
- 7. Kim M. seob [и др.]. Ultrasonic nanocrystal surface modification of high-speed tool steel (AISI M4) layered via direct energy deposition // Journal of Materials Processing Technology. 2020. № September 2019 (277). C. 116420.
- 8. Zhao J., Liu Z. Investigations of ultrasonic frequency effects on surface deformation in rotary ultrasonic roller burnishing Ti-6AI-4V // Materials and Design. 2016. (107). C. 238–249.
- 9. Hamadache H. [и др.]. Characteristics of Rb40 steel superficial layer under ball and roller burnishing // Journal of Materials Processing Technology. 2006. № 1–3 (180). С. 130–136.

БЫСТРОЗАКРИСТАЛЛИЗОВАННЫЕ ЕСТЕСТВЕННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ AL-ZN-MG-CA И AL-ZN-MG-NI

RAPIDLY-CRYSTALLIZED NATURAL COMPOSITES BASED ON AL-ZN-MG-CA AND AL-ZN-MG-NI SYSTEMS

Шуркин П.К.¹, Акопян Т.К.^{1,2}, Дорошенко В.В.¹ Shurkin P.K., Akopyan T.K., Doroshenko V.V. ¹ Россия, НИТУ «МИСиС», pa.shurkin@yandex.ru; v.doroshenko@mail.ru ² Россия, ИМЕТ РАН, nemiroffandtor@yandex.ru

Наиболее прочные алюминиевые сплавы относятся к 7000 серии и содержат цинк и магний, за счет легирования которыми они способны упрочняться способом закалки и старения. Такие сплавы способны составить конкуренцию сталям и титановым сплавам по показателю массовых и прочностных характеристик [1]. Многие работы описывают результаты достижения показателя временного сопротивления на разрыв более 700 МПа в высоколегированных сплавах системы AI-Zn-Mg-Cu, прежде всего за счет интенсивного деформационного наклепа [2-4]. С другой стороны упрочнения возможно добиться за счет армирования твердыми частицами, в том числе естественного происхождения [5]. Более того, формирование таких частиц в виде алюминидов эвтектического происхождения по соответствующей реакции может позволить улучшить стойкость к образованию горячих трещин, что является известной проблемой сплавов 7000 серии [1]. Последнее является критически важным для способов быстрой кристаллизации, реализуемых в лазерных аддитивных технологиях [6].

Целью настоящей работы является совмещение высокопрочной матрицы AI-Zn-Mg, содержащей 8%Zn и 3%Mg (аналогично содержанию в сплавах типа 7050), и эвтектикообразующих элементов Ca и Ni, которые должны обеспечить формирование алюминидов AI₄Ca и AI₃Ni. Для изучения влияния кальция и никеля были рассмотрены околоэвтектические (4%) и заэвтектические (7%) композиции.

Сплавы получали способом сплавления чистого алюминия марки А99, цинка марки Ц0, магния марки Мг90 и лигатур AI2ONi и AI15Ca в электрической печи сопротивления. Способом гравитационной заливки получали литые образцы диаметром 10 мм (V_{oxn}<10² K/c), тонкую пластину толщиной до 1 мм (V_{oxn}>10³ K/c. Общий вид образцов представлен на рисунке 1. Микроструктуру изучали способом световой (AxioObserver MAT).

Первоначально изучали околоэвтектические сплавы, содержащие 4% эвтектикообразующего элемента (Ni или Ca). Отливки диаметром 10 мм содерэат в структуре дендритные ячейки, размер которых составляет порядка 17-40 мкм, что, в соответствии с методикой [7] позволило оценить скорость охлаждения. Она составляла в среднем 90 К/с. В сплаве AI8Zn3Mg4Ni структура содержит вытянутые интереметаллиды AI₃Ni, а также малое количество первичных кристаллов этой фазы с характерной ромбовидной морфологией, что соответствует заэвтектическому положению сплава на диаграмме состояния. Напротив, сплав AI8Zn3Mg4Ca в виде такой отливки содержит более компактные, местами сфероидные интерметаллиды AI₄Ca. Согласно исследованию [8], такой сплав имеет литейные свойства на уровне свойств литейных силуминов и способен у дисперсионному упрочнению в результате закалки и старения.

После литья тонкой пластины дендритная ячейка составляет порядка 2-5 мкм, что соответствует оценочной скорости охлаждения порядка 1000 К/с. В результате смещения характера кристаллизации сплав с никелем претерпевал доэвтектический характер формирования структуры, что выражается в ярко выраженных дендритных ячейках и алюминидах никеля по их границам. С другой стороны, сплав с кальцием имеет структуру, более близкую к эвтектической. Все алюминиды приняли сфероидный вид, состоят в колониях конгломератов, между которыми расположены прослойки алюминиевого твердого раствора.

Таким образом при околоэвтектической концентрации сплав с никелем после быстрой кристаллизации содержит сфероидные алюминиды, которые, однако сепарированы дендритными ячейками. Такая структура, вероятно, будет способствовать упрочнению по петлевому механизму Орована, но величина такого упрочняющего вклада, вероятно будет мала из-за низкой объемной доли алюминидов, которая, согласно расчету составляет 7%. Сплав с кальцием при 4%Са представляется более подходящим с точки зрения естественного армирования. Благодаря низкой плотности алюминидов, их объемная доля составляет 16%, что достаточно велико даже для классических алюмоматричных композитов.









Рис. 1 Микроструктуры околоэвтектических сплавов: а — Al8Zn3Mg4Ni отливка 10 мм; б — Al8Zn3Mg4Ca отливка 10 мм; в — Al8Zn3Mg4Ni отливка 1 мм; г — Al8Zn3Mg4Ca отливка 1 мм

Секция I: Конструкционные материалы

Повышение объемной доли второй фазы должно привести к уменьшению расстояния между частицами и еще большему уровню прочности. Однако в данном случае характер кристаллизации может сместиться к сильно заэвтектическому, в результате чего первичные кристаллы, имеюшие после литья сильно грубую морфологию, требуют высокой скорости кристаллизации для реализации квазиэвтектической структуры.

В сплаве с 7%Ni в виде отливки 10 мм структура содержит фрагментированные первичные алюминиды, часть которых имеет вид дендритов с ветвями второго порядка. Однако такие дендриты первичной фазы имеют тонкий вид и, учитывая фрагментацию структуры в околоэвтектическом сплаве, имеют потенциал быть сильно модифицированными в результате быстрой кристаллизации. Напротив сплав в сплаве с кальцием первичные кристаллы отличаются широкими ветвями, что может быть связано с гораздо большей объемной долей второй фазы (30% против 12%).

После быстрой криталлизации, как было спрогнозировано, заэвтектический сплав с никелем реализует квазиэвтектическую структуру с малым межчастичным расстоянием и отсутствием видимых дендритных ячеек. В сплаве с кальцием первичные кристалы приняли тонкий вид, аналогичный виду алюминидов никеля в сплаве AI8Zn3Mg7Ni после традиционного литья.



Рис. 1 Микроструктуры заэвтектических сплавов: а — AI8Zn3Mg7Ni отливка 10 мм; б — AI8Zn3Mg7Ca отливка 10 мм; в — AI8Zn3Mg7Ni отливка 1 мм; г — AI8Zn3Mg7Ca отливка 1 мм

По результатам исследования были выявлены перспективы систем AI-Zn-Mg-Ni и AI-Zn-Mg-Ca для создания естественных композиционных материалов. Показано, что для формироанрия дисперсных армирующих алюминидов необходимо реализовать быструю скорость кристаллизации. В случае никельсодержащей системы, целесообразно рассматривать сильно заэвтектические сплавы (более 7%), что позволит реализовать

квазиэвтектическую структуру, в которой армирующие частицы AI₃Ni имеют малый размер и имеют плотное расположение. В случае кальцийсодержащих сплавов, напротив, целесообразно соблюдать околоэвтектическую концентрацию (до 4%), что позволит формировать аналогичную объемную долю алюминидов AI₄Ca с плотным характером структурного расположения. Предполагается, что такие материалы способны к дисперсионному упрочнению способом закаки и старения.

Тезисы подготовлены в рамках гранта РНФ 20-19-00746.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Polmear I.J. Light Alloys From Traditional Alloys to Nanocrystalls. Fourth Edition. Australia, Melbourne: Monash University. 2006. – 421 p.
- 2. R.O. Vakhromov, V.V. Antipov, E.A. Tkachenko. Research and Development of High-Strength of AI-Zn-Mg-Cu Alloys // Proceedings of ICAA13, Pittsburgh, p. 1515-1520
- 3. M.F. Ibrahim, A.M. Samuel, F.H. Samuel. A preliminary study on optimizing the heat treatment of high strength Al–Cu–Mg–Zn alloys // Materials and Design. 2014. № 57. p. 342–350
- Lianghu Lin, Zhiyi Liu, Yao Li, Xiangnan Han, Xu Chen. Effects of Severe Cold Rolling on Exfoliation Corrosion Behavior of Al-Zn-Mg-Cu-Cr Alloy // Journal of Materials Engineering and Performance, 2012, Vol. 21, Iss. 6, p. 1070–1075
- 5. Белов Н.А., Наумова Е.А., Акопян Т.К. Эвтектические сплавы на основе алюминия: новые системы легирования. М.: Издательский дом «Руда и металлы». 2016. 256 с.
- 6. Humbeeck J. Changing the alloy composition of Al7075 for better processability by selective laser melting // J. Mater. Process. Technol. 2016, Vol. 238, p. 437-445

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МИКРОЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК

STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES TITANIUM DURING HIGH-PRESSURE TORSION WITH DIFFERENT CONTENT OF MICRO-ALLOYING ADDITIVES

Шурыгина Н.А.¹, Черетаева А.О.³, Глезер А.М.¹⁻³, Медведева А.Д.³, Дьяконов Д.Л., Сундеев Р.В.^{1,4}, Томчук А.А.^{1,5} Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Glezer A.M., Medvedeva A.D., D'yakonov D. L., Sundeev R. V., Tomchuk A.A.

¹ Россия, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», shnadya@yandex.ru

² Россия, НИТУ «МИСИС»

³ Россия, Тольяттинский Государственный Университет ⁴Россия, РТУ МИРЭА

⁵Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

Технически чистый титан уступает титановым сплавам по основным прочностным характеристикам (например, по пределу прочности и твердости). При этом он обладает более высокой пластичностью и коррозионной стойкостью. Кроме того, для ряда применений (в частности, для медицины) технически чистый титан более предпочтителен из-за высокой биосовместимости и отсутствия токсичных элементов. Большое влияние на свойства чистого титана оказывает наличие определенного количества микродобавок (примесей).

Данная работа посвящена детальному анализу влияния малых концентраций марганца и железа на структуру, механические и электрохимические характеристики технически чистого титана марки BT1-0 после деформации в камере Бриджмена путем больших пластических деформаций кручением при высоком квазигидростатическом давлении (КВД).

В качестве материала для исследований были выбраны образцы двух составов технически чистого титана ВТ1-0, имеющие отличие в содержании микродобавок Mn и Fe, но практически одинаковое содержание других микролегирующих элементов (примесей) AI, Mo и Si. В первом случае суммарное содержание (Mn+Fe) составляло 0,130 мас.% (Ti-1), а во втором случае — 0,668 мас.% (Ti-2). Содержание Mn и Fe в Ti-1 составляет 0,055 и 0,076 масс.% соответственно, в Ti-2 — 0,580 и 0,088 масс.% соответственно. Важно, что оба состава технически чистого титана относятся к одной и той же марке BT1-0 (ГОСТ 19807-91). Образцы в виде пластин толщиной 50 мкм были подвергнуты KBД (*P* = 6 ГПа) в камере Бриджмена при комнатной температуре со скоростью вращения подвижного бойка 1 об/мин и при числе полных оборотов подвижной наковальни *N* = 1/4; 1/2; 1; 2; 3 и 4.

По результатам рентгеноструктурного анализа было установлено, что в исходном состоянии оба материала имеют однофазную структуру α -Ti. После KBД обнаружено появление пиков, соответствующих линиям гексагональной ω -фазы титана. Для Ti-1 содержание ω -фазы резко возрастает при малых степенях KBД, ее количество при $N = \frac{1}{4}$ достигает V_{ω} = 0,37 и затем практически не изменяется с увеличением деформации. После деформации Ti-2 ω -фаза появляется при $N = \frac{1}{4}$ в гораздо меньшем количестве (V_{ω} = 0,08), и ее относительный объем плавно увеличивается с увеличением N до V_{ω} = 0,23 (N= 4).

На темнопольных изображениях α-фазы наблюдаются рекристаллизованные зерна (РЗ) и деформационные фрагменты (ДФ) [10]. Появление двухфазных структур для α-фазы (РЗ+ДФ) удается понять с позиций предложенной ранее модели «двухфазной смеси» [11]: динамически рекристаллизованных зерен, сформировавшихся в результате непрерывной динамической рекристаллизации, и деформационных фрагментов, имеющих деформационное происхождение, причем каждая из этих «фаз» характеризуется собственным распределением по размерам и собственной объемной долей, изменяющимися в зависимости от значения *N*.

На основе данных просвечивающей электронной микроскопии были получены кривые распределения по размерам РЗ и ДФ. Путем подсчета относительных площадей под гауссовыми кривыми была определена относительная объемная доля деформационных фрагментов C_{Φ} и рекристаллизованных зёрен C_{P3} для каждого режима деформации. В материале Ti-1 значение C_{Φ} резко возрастает по сравнению Ti-2. Для обоих материалов значение C_{Φ} достигает максимума при N = 1 и составляет 0,93 и 0,61 для Ti-1 и Ti-2 соответственно. Значения C_{P3} ведут себя, очевидно, обратным образом.

На рис. 9 представлены результаты измерения *НV* в зависимости от *N* для обоих материалов.



Рис. 1 Зависимость микротвердости HV от числа оборотов N для Ti-1 и Ti-2.

Уже при малых величинах деформации (*N* = ¼) значение *HV* для обоих материалов возрастает (для Ti-1 с 2,35 до 2,95 ГПа; для Ti-2 с 2,6 до 3,75 ГПа). После N ≥ 2 значение *HV* выходит на насыщение для обоих материалов и составляет 3,3 и 4,3 ГПа для Ti-1 и Ti-2 соответственно.

Сопоставление величин стационарных потенциалов (E_{cor}) исследуемых материалов дает возможность оценки влияния деформации методом КВД на коррозионную стойкость материала в выбранной среде. Для обоих материалов для всех режимов КВД стационарный потенциал в 1М HCI положителен ($E_{cor} > 0$), что указывает на пассивное состояние материалов и их высокую коррозионную стойкость в выбранной среде. Материал Ti-1 более инертен и коррозионностоек по сравнению с Ti-2 (E_{cor} исходного и деформированных образцов более электроположительны). При N \geq 3 значение E_{cor} падает и достигает уровня коррозионной стойкости исходного материала. Для Ti-1 после длительной выдержки более полугода в 1М соляной кислоте при 25°С потенциалы всех образцов находятся в пассивной области. Большие пластические деформации не оказывают значительного влияния на коррозионную стойкость в выбранной среде.

Установлено, что определенное содержание микролегирующих элементов (Mn и Fe) оказывает заметное влияние на ряд структурных параметров и физико — химических свойств технически чистого титана при больших пластических деформациях методом КВД.

Показано, что увеличение суммарной концентрации Mn и Fe от 0,130 мас.% до 0,668 мас.% приводит к снижению объемной доли ω-фазы, к повышению объемной доли рекристаллизованных зерен α-фазы и соответственно к снижению объемной доли деформационных фрагментов α-фазы, к снижению среднего размера рекристаллизованых зерен при N ≥ 2 и к росту микротвердости при всех значениях N. Наблюдается также снижение стационарного потенциала коррозии в 1М-растворе соляной кислоты и увеличение коррозионной стойкости всех образцов после длительной выдержки более 90 суток в 1М- растворе соляной кислоты при 25°С.

Концентрация микролегирующих элементов (Mn и Fe) не оказывает влияния на размер деформационных фрагментов титана после деформационной обработки методом КВД.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-08-00640а).

МЕТАЛЛОКСАНМАГНИЙОКСАНАЛЮМОКСАНЫ - ПРЕДШЕСТВЕННИКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛЮМОМАГНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

METALOXANMAGNESIUMOXSANALUMOXANE - PRECURSORS MODIFIED ALUMOMAGNESIUM CERAMIC

Щербакова Г.И.¹, Стороженко П.А.¹, Похоренко А.С.¹, Варфоломеев М.С.^{1,2}, Титов Д.Д.³, Ашмарин А.А. ³ Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Pokhorenko A.S., Varfolomeev M.S., Titov D.D., Ashmarin A.A.

¹ Россия, ГНЦ РФ АО «Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии элементоорганических соединений» (ГНИИХТЭОС), galina7479@mail.ru

² Россия, Московский авиационный институт (Национальный исследовательский университет), varfolom2a@yandex.ru

³ Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, ashmarin_artem@list.ru

Керамообразующие органометаллоксанмагнийоксаналюмоксановые олигомеры, синтезированные в ГНИИХТЭОС, являются предшественниками высокочистой, высокотермостойкой оксидной бинарной алюмомагниевой керамики [1-3], модифицированной оксидами тугоплавких металлов циркония, гафния или хрома.

В частности, доказано, что пиролиз при 7≥ 900°С органомагнийоксаналюмоксанов с мольным отношением AI:Mg≈2 приводит к образованию алюмо-магниевой шпинели [1-3]. Алюмо-магниевая шпинель MgAl₂O₄ (*T*_{пл}=2135°С) широко используется для создания оптически прозрачных, каталитически активных, электротехнических, химически-, коррозионно- и радиационно-стойких изделий, повышение термостойкости которых весьма актуально [4,5].

По нашему мнению, повысить стойкость к высокотемпературному окислению композитных материалов на основе MgAI₂O₄ можно малыми добавками оксидов тугоплавких металлов: ZrO₂ (*T*_{nn}=2715°C), HfO₂ (*T*_{nn}=2790°C), Cr₂O₃ (*T*_{nn}=2435°C).

Нами проведено модифицирование органомагнийоксаналюмоксановых олигомеров соединениями тугоплавких металлов: ацетилацетонатами циркония, гафния и хрома, в результате получены органометаллоксанмагнийоксаналюмоксаны [6].

Термотрансформация органометаллоксанмагнийоксаналюмоксановых олигомеров с мольным отношением AI:Mg≈2 представлена на рисунках 1 и 2.

 $R-C_{2}H_{5}; R^{*}-C(CH_{3}) = CHC(O)OC_{2}H_{5}; R^{**}-C(CH_{3}) = CHC(O)CH_{3}$

Рис.1 Термотрансформация органо(Zr или Hf)оксанмагнийоксаналюмоксанов с Al:Mg≈2.

Необходимо отметить, что хром, в отличие от циркония и гафния, имеет одинаковую химическую природу с алюминием и может встраиваться в молекулярную структуру органоалюмоксана, не нарушая его пространственную конфигурацию, а оксиды α-A1₂O₃ и

α-Cr₂O₃ кристаллизуются в структуре корунда, в которой атомы кислорода образуют почти не искаженную гексагональную упаковку. При этом в каждом конкретном узле решетки может существовать AI³⁺ или Cr³⁺, а вероятность их нахождения зависит от степени замещения алюминия на хром.

$$\begin{array}{cccc} & 20-800^{\circ}\text{C} & 900-1500^{\circ}\text{C} \\ [(R**O)MgO]_k \cdot \{(Cr_p)(Al_m)[(OR)_l(OR**)_s(OR*)_x(OH)_zO_y]_{m+p}\} & \longrightarrow k\{MgO \cdot (Al_{2-p}Cr_pO_3)\} & \longrightarrow k(MgAl_{2-p}Cr_pO_4) \\ & \Pi p \mu \ m+p = 2k \quad a \text{мор} \phi \text{ны} \tilde{u} & u \text{пинель} \end{array}$$

Рис.2 Термотрансформация органохромоксанмагнийоксаналюмоксанов с Al:Mg≈2.

Предложенные схемы пиролиза органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов с образованием модифицированной оксидами тугоплавких металлов алюмо-магниевой шпинели, подтверждаются результатами РФА (Рис.3) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (Рис.4-6).





Ниже представлены фотографии полученных при 1500°С керамических порошков алюмо-магниевой шпинели, модифицированной оксидами циркония (Рис.4), гафния (Рис.5) и хрома (Рис.6), а также микрофотографии и рентгеновский элементный микроанализ полученный методом СЭМ.



Рис.4 Фотография, микрофотографии и рентгеновский элементный микроанализ шпинели, модифицированной ZrO₂.

Из рисунков видно, что пиролиз (1500°С) органометаллоксанмагнийоксаналюмоксанов приводит к образованию наноструктурированной алюмо-магниевой шпинели, модифицированной оксидами циркония, гафния или хрома (Рис.4-6).

Секция I: Конструкционные материалы



Рис.5 Фотография, микрофотографии и рентгеновский элементный микроанализ шпинели, модифицированной HfO2.



Рис.6 Фотография, микрофотографии и рентгеновский элементный микроанализ шпинели, модифицированной Cr₂O₃. Исследование образца, полученного в результате пиролиза при 900°С органоцирконийоксанмагнийоксаналюмоксана, также подтвердило предложенные схемы термотрансформации

5/27/2020 dwell HV HFW 9:38:02 AM 60 µs 30.00 kV 4.14 µ (Рис.1,2). Методами РФА и СЭМ показано, что при 900°С образец полностью теряет органическую составляющую и начинается процесс кристаллизации (Рис.7).

На рисунке 7 представлены результаты РФА (Рис.7*а*) и СЭМ: микрофотография (Рис.7*b*) и рентгеновский элементный микроанализ (Рис.7*c*) образца, полученного в результате пиролиза при 900°С органоцирконийоксанмагнийоксаналюмоксанового олигомера. Установлено, что при 900°С образуется дисперсная шпинель (Рис.7*а*).



Рис. 7 Дифрактограмма (а), морфология поверхности (b) и элементный состав (c) образца после пиролиза при 900°С органоцирконийоксанмагнийоксаналюмоксана.

Как было сказано выше алюмо-магниевую шпинель можно использовать для создания оптически прозрачной керамики [4,5], с этой целью нами методом БЭТ была определена удельная поверхность аморфных оксидных порошков, полученных в результате пиролиза при 700°С органогафнийоксанмагнийоксаналюмоксана и органомагнийоксаналюмоксана, удельная поверхность порошка на основе органогафнийоксанмагнийоксаналюмоксана составила 49,1 м²/г, а удельная поверхность порошка на основе органомагнийоксаналюмоксана - 9,8 м²/г.

Таким образом, было показано, что введение второй фазы приводит к ингибированию роста зерен алюмомагниевой шпинели, за счет этого растет площадь поверхности порошка, а наноразмерный порошок высокой чистоты с большей площадью поверхности, как известно [4,5], более предпочтителен для получения прозрачной керамики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-39.2019.3.

- 1. Абакумов Г.А. и др., Перспективные точки роста и вызовы элементоорганической химии//Успехи химии, 2018, том 87. № 5 С. 393-507.
- Shcherbakova G.I., Storozhenko P.A., Apukhtina T.L., Varfolomeev M.S., Kuznetsova M.G., Drachev A.I., Ashmarin A.A. Preceramic organomagnesiumoxanealumoxanes: synthesis, properties and pyrolysis //Polyhedron, 2017, vol. 135. P. 144–152.
- 3. Щербакова Г.И., Стороженко П.А., Кривцова Н.С., Кутинова Н.Б., Апухтина Т.Л., Варфоломеев М.С., Кузнецова М.Г., Драчев А.И., Столярова И.В., Ашмарин А.А. Синтез керамообразующих органомагнийоксаналюмоксанов. //Неорг. материалы. 2017, том. 53, №. 11. С. 1233–1241.
- Khasanov O, Dvilis E, Khasanov A, Polisadova E, Kachaev A. Optical and mechanical properties of transparent polycrystalline MgAl₂O₄ spinel depending on SPS conditions //Phys Status Solidi C, 2013, vol. 10. P. 918-20.

- 5. Rothman A, Kalabukhov S, Sverdlov N, Dariel MP, Frage N. The effect of grain size on the mechanical and optical properties of spark plasma sintering-processed magnesium aluminate spinel MgAl₂O₄. //Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2012. P. 1–8.
- 6. Щербакова Г.И. и др. Заявка на патент. 2020.

ВОЛЛАСТОНИТ КАК НАПОЛНИТЕЛЬ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

WOLLASTONITE AS A FILLER FOR POLYMER COMPOSITES BASED ON ULTRA-HIGH-MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

Ярусова С.Б.^{2.3}, Данилова С.Н.¹, Буравлев И.Ю.², Жевтун И.Г.², Слепцова С.А.¹, Охлопкова А.А.¹, Гордиенко П.С.² Yarusova S.B., Danilova S.N., Buravlev I.Yu., Ignatieva E.G., Zhevtun I.G., Okhlopkova A.A., Gordienko P.S. ¹ Россия, Северо-Восточный федеральный университет (СВФУ) ² Россия, Институт химии Дальневосточного отделения Российской академии наук (ИХ ДВО РАН) ³ Россия, Владивостокский государственный университет экономики и сервиса (ВГУЭС) *е-mail: yarusova_10@mail.ru*

Вопросы создания, изучения и использования полимерных композиционных материалов (ПКМ) относятся к перспективной и интенсивно развивающейся области современного материаловедения. ПКМ широко используются в различных целях, в том числе, для изготовления деталей наиболее ответственных узлов трения, эксплуатируемых в условиях ограниченной смазки [1].

Для достижения желаемых трибологических/механических свойств и других функций в полимерную матрицу вводятся наполнители различного типа (волокно-армирующие наполнители, тонкодисперсные наполнители, рубленое стекловолокно, оксиды металлов и др.). К числу наиболее распространенных полимерных матриц для ПКМ относится сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). СВМПЭ, являясь линейным полиолефином с высокой молекулярной массой (2 – 10.5)·10⁶ г/моль обладает хорошими механическими и трибологическими свойствами [2]. Композиционные материалы на основе СВМПЭ, наполненные различными микро- и наноразмерными наполнителями, разрабатываются для применения в качестве конструкционных и функциональных материалов в промышленности, что значительно расширяет области его применения [3–5].

В ряде исследований показана эффективность использования волластонита (моносиликат кальция Ca₆Si₆O₁₈ с теоретическим составом, масс. %: CaO — 48.3, SiO₂ — 51.7) для повышения прочности и износостойкости ПКМ. Применение волластонита в качестве наполнителя в ПКМ связано с его армирующим действием на полимерную матрицу, химической инертностью, высокой температурой плавления и экологичностью [6—8].

Исходным сырьем для синтеза волластонита являются разнообразные соединения кальция и кремния. Следует отметить, что разработано большое количество способов получения волластонита из разнообразного техногенного сырья, к числу которого относятся и гипсовые отходы (фосфогипс, борогипс) [9–11].

Целью данной работы является изучение влияния синтетического игольчатого волластонита, полученного при автоклавном синтезе (температура 220°С) в модельной системе CaSO₄·2H₂O–SiO₂·*n*H₂O–KOH–H₂O и из отходов производства борной кислоты (борогипса), на физико-механические и триботехнические характеристики ПКМ на основе СВМПЭ.

Волластонит получали в условиях автоклавной обработки исследуемых реакционных смесей при температуре 220°C в течение 3 ч. В случае модельной многокомпонентной системы CaSO₄·2H₂O-SiO₂·nH₂O-

КОН—H₂O (*далее — модельная система*) исходные компоненты (кальций сернокислый 2-водный CaSO₄·2H₂O квалификации «ч.д.а.», двуокись кремния квалификации «ч.», гидроксид калия квалификации «ч.д.а.») смешивали в стехиометрическом соотношении. При использовании отходов производства борной кислоты (*далее — отходы*) использовали борогипс с содержанием основных компонентов, мас. %: SiO₂ — 32.2; CaO — 28.4; SO₃ — 31.3; Fe₂O₃ — 2.7 и гидроксид калия квалификации «ч.д.а.». После автоклавной обработки реагирующей смеси полученный осадок отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента», промывали дистиллированной водой, нагретой до 60—70°С, и сушили при 85°С в течение нескольких часов. Степень прохождения реакции контролировали по остаточной концентрации гидроксида калия в растворе. Для получения волластонита осадки после синтеза обжигали в интервале температур 900—1000°С в течение 1—3 ч [12, 13].

В качестве полимерной матрицы использовали СВМПЭ марки GUR-4022 (Celanese, Германия), с молекулярной массой 5.3·10⁶ г/моль, плотностью 0.93 г/см³ и средним размером частиц 145 мкм. Исходный порошок СВМПЭ для удаления адсорбированной влаги предварительно сушили в печи ПЭ-0041 при температуре 85°C в течение 1.5 ч.

Смешение компонентов ПКМ проводили в лопастном смесителе при скорости вращения ротора 1200 об/мин. Содержание волластонита в СВМПЭ варьировали от 0.5 до 20 масс. %. Образцы для исследований получали методом горячего прессования при температуре 175°С и давлении 10 МПа с выдержкой в течение 20 мин, с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Рентгенограммы образцов снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) с вращением образца в Cu Kα-излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с базой данных РФА Powder Diffraction File TM (Soorya NKabekkodu, 2007).

Удельную поверхность волластонита определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием прибора «Сорбтомер-М» (Россия).

Распределение частиц волластонита по размеру определяли на лазерном анализаторе частиц Analysette-22 NanoTec/MicroTec/XT ("Fritsch", Германия).

Морфологию микрочастиц полученных образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) с полевой эмиссией SIGMA 300 VP (Carl Zeiss, Германия).

Физико-механические свойства СВМПЭ и ПКМ исследовали на разрывной машине Autograph AGS-J (Shimadzu, Япония). Предел прочности при растяжении и относительное удлинение при разрыве проводили согласно ГОСТ 11262 при 25°С. Скорость движения подвижных захватов – 50 мм/мин. Количество образцов на каждое параллельное испытание – 6.

Триботехнические характеристики СВМПЭ и ПКМ определяли на универсальной испытательной машине UMT-3 (СЕТR, США) при удельной нагрузке 1.9 МПа и линейной скорости скольжения 0.5 м/с по схеме трения «палец — диск» в течение 3 ч. Образцы диаметром 9.80±0.05 мм и высотой 20.0±1.0 мм. Контртело — стальной диск из стали 45 с твердостью 45–50 HRC, шероховатость R_a=0.06–0.08 мкм. Коэффициент трения определяли согласно ГОСТ 11629.

Данные по фазовому составу, удельной поверхности, морфологии и распределению частиц по размерам волластонита, полученного из вышеуказанных многокомпонентных систем, приведены в табл. 1.

Секция I: Конструкционные материалы

Исходные	Фазовый состав	Удельная	Морфология	Распределение
компоненты		поверх-		частиц по
		ность, м²/г		размерам
Модельная система	CaSiO₃ триклинной	26.4	Агломераты,	от 1 до 70 мкм
CaSO ₄ ·2H ₂ O-	модификации (а=7.92580;		представленные	
SiO ₂ ·nH ₂ O-KOH-	b=7.32020; c=7.06530;		частицами CaSiO ₃	
H ₂ O	α=90.055; β=95.217;		игольчатой формы менее	
	γ=103.426)		100 нм в диаметре	
Отходы	CaSiO₃ моноклинной	0.82	Агломераты частиц	Средний размер
производства	модификации (а=15.36000;		различной формы	агломератов 11—
борной кислоты	b=7.28500; c=7.08400;		(овальной формы с	13 мкм и 38–40
	α=90.000; β=95.400;		четкими выраженными	МКМ
	γ=90.000); CaSO4		гранями, игольчатой	
	(a=6.23000; b=6.98000;		формы) с развитой	
	c=6.97000; α=90.000;		пористой поверхностью	
	β=90.000; γ=90.000)		и слоистой структурой,	
			включающих и	
			тонкодисперсные	
			частицы игольчатой	
			формы наноразмерного	
			диапазона	

Таблица 1. Характеристика волластонита, полученного из модельной системы и отходов

Результаты механических испытаний ПКМ на основе волластонита представлены в табл. 2. При введении волластонита (полученного как из модельной системы, так и из отходов) в полимер до 2 мас.% наблюдается общая тенденция повышения деформационно-прочностных параметров ПКМ.

Максимальное увеличение наблюдается при содержании 2 мас.% волластонита в СВМПЭ, при котором зафиксировано увеличение относительного удлинения при разрыве и прочности при растяжении по сравнению с исходной полимерной матрицей. Дальнейшее повышение содержания наполнителя в СВМПЭ сопровождается снижением этих параметров, что объясняется повышением жесткости гетерогенной системы при повышении оптимальной концентрации наполнителя.

В результате проведенных исследований установлено, что наполнение СВМПЭ волластонитом приводит к повышению износостойкости композитов. Из табл. З видно, что при введении волластонита значение скорости изнашивания ПКМ при содержании волластонита от 0.5-2.0 мас.% уменьшается по сравнению с исходным полимером, при этом значение коэффициента трения изменяется незначительно. С увеличением содержания волластонита в СВМПЭ наблюдается снижение значения линейного износа в 1.5–3 раза относительно ненаполненного СВМПЭ.

		Система						
Композит		Борогипс		Модельная система CaSO₄·2H₂C SiO₂·nH₂O—KOH—H₂O				
	ε _ρ , %	σ _р , МПа	Е _р , МПа	ε _p , %	σ _p , МПа	Е _р , МПа		
Исходный СВМПЭ	311±18	33±3	588±25	311±18	33±2	588±25		
СВМПЭ+0.5 мас.%	339±29	38±2	606±26	329±20	37±1	670±20		
СВМПЭ+1 мас.%	323±17	37±1	562±20	315±34	37±3	574±59		
СВМПЭ+2 мас.%	367±16	42±1	641±29	355±21	42±3	581±54		
СВМПЭ+5 мас.%	357±10	41±1	581±45	324±28	40±4	630±51		
СВМПЭ+10 мас.%	344±12	39±2	705±59	308±21	34±2	761±34		
СВМПЭ+20 мас.%	208±21	29±2	737±67	242±19	29±2	698±32		

Таблица 2. Механические свойства СВМПЭ и ПКМ с различным содержанием волластонита

Примечание: ε_p – относительное удлинение при разрыве, %; σ_p – прочность при растяжении, МПа; E_p – модуль упругости, МПа

Таблица 3. Коэффициент трения, линейный износ, скорость изнашивания СВМПЭ и ПКМ с различным содержанием волластонита

	Система							
Композит		Борогипс		Модельная система CaSO ₄ ·2H ₂ O—SiO ₂ ·nH ₂ O— КOH—H ₂ O				
	f	L, мм	I _{h,} ×10⁻ ⁶ , мм³/Н∙м	f	L, мм	I _{h,} ×10 ⁻⁶ , мм³/Н∙м		
Исходный СВМПЭ	0.38±0.01	0.31±0.02	0.57±0.01	0.38±0.01	0.31±0.02	0.12±0.01		
СВМПЭ+0.5 мас.%	0.40±0.01	0.29±0.02	0.26±0.01	0.40±0.02	0.18±0.01	0.04±0.01		
СВМПЭ+1 мас.%	0.42±0.03	0.19±0.01	0.18±0.01	0.40±0.02	0.15±0.01	0.02±0.01		
СВМПЭ+2 мас.%	0.40±0.02	0.19±0.01	0.37±0.01	0.40±0.02	0.16±0.02	0.08±0.01		
СВМПЭ+5 мас.%	0.42±0.02	0.09±0.01	0.72±0.02	0.38±0.01	0.12±0.01	0.11±0.02		
СВМПЭ+10 мас.%	0.36±0.01	0.12±0.01	0.70±0.01	0.36±0.01	0.11±0.01	0.16±0.02		
СВМПЭ+20 мас.%	0.36±0.01	0.14±0.02	0.79±0.03	0.38±0.01	0.13±0.03	0.18±0.01		

Примечание: f— коэффициент трения; I_h— скорость изнашивания, ×10⁻⁶ мм³/H·м; L — линейный износ, мм

Таким образом, полученные результаты показали эффективность синтетического волластонита как модификатора СВМПЭ, позволяющего повысить деформационно-прочностные характеристики и трибологические параметры полимерных композиционных материалов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-50117.

- 1. Kurdi, A., Chang, L. Recent advances in high performance polymers-Tribological aspects // Lubricants. 2018. N 7. P. 1. DOI: 10.3390/lubricants7010002.
- 2. 2. Kurtz, S. The UHMWPE Handbook: Ultra-High Molecular Weight Polyethylene in Total Joint Replacement, 1st ed., Academic Press, 2004.-379 p.
- 3. Li, W., Feng, M., Liu, X., Huang, M., Ma, R., Ultra-High Molecular Weight Polyethylene Fibers/Epoxy Composites: Effect of Fiber Treatment on Properties // Fibers and Polymers. - 2019.- N 20. - P. 421. DOI: 10.1007/s12221-019-8704-7.

- 4. Dayyoub, T., Maksimkin, A.V., Kaloshkin, S., Kolesnikov, E., Chukov, D., Dyachkova, T.P., Gutnik, I., The structure and mechanical properties of the UHMWPE films modified by the mixture of graphene nanoplates with polyaniline // Polymers). 2018. N 11. DOI: 10.3390/polym11010023.
- Bracco, P., Bellare, A., Bistolfi, A., Affatato, S., Ultra-high molecular weight polyethylene: Influence of the chemical, physical and mechanical properties on thewear behavior. A review // Materials. - 2017. - N 10. DOI: 10.3390/ma10070791.
- Tiggemann, H.M., Tomacheski, D., Celso, F., Ribeiro, V.F., Nachtigall, S.M.B. Use of wollastonite in a thermoplastic elastomer composition // Polymer Testing. - 2013. - Vol. 32. - P. 1373. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2013.08.017.
- Liang, J.Z., Li, B., Ruan, J.Q. Crystallization properties and thermal stability of polypropylene composites filled with wollastonite // Polymer Testing. - 2015. - Vol. 42. - P. 185. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.01.017.
- Chan, J.X., Wong, J.F., Hassan, A., Mohamad, Z., Othman, N. Mechanical properties of wollastonite reinforced thermoplastic composites: A review // Polymer Composites. - 2019. – Vol.41. - P.395. DOI: 10.1002/pc.25403.
- А. с. 1446129 А1 СССР, С 04 В 35/22. Способ получения синтетического волластонита и диоксида серы / В.А. Ершов, Л.В. Юмашев, В.Л. Кузнецова, А.А. Егоров, Е.В. Степанова (СССР). N 4249093/31-33; заявл. 25.05.87; опубл. 23.12.88, Бюл. N 47. 4 с.
- Zemni, S., Hajji, M., Triki, M., M'nif, A., Hamzaoui, A.H. Study of phosphogypsum transformation into calcium silicate and sodium sulfate and their physicochemical characterization // Journal of Cleaner Production. -2018. - Vol. 198. - P. 874. DOI: 10.1016/j.jclepro.2018.07.099.
- 11. Гладун, В.Д., Акатьева, Л.В., Холькин, А.И. Синтетические силикаты кальция. М.: ИРИСБУК, 2011. 232 с.
- 12. Ярусова, С.Б., Гордиенко, П.С., Охлопкова, А.А., Данилова, С.Н., Силантьев, В.Е., Буравлев, И.Ю., Жевтун, И.Г., Достовалов, Д.В., Пашнина, Е.В. Влияние условий синтеза на особенности формирования силикатов кальция в различных многокомпонентных системах // Химическая технология. 2019. Т.20. № 14. С. 661.
- Пат. 2595682 Российская Федерация, МПК СО1В 33/24; СЗОВ 7/10; СЗОВ 29/34; СЗОВ 29/62; В82В 3/00; В82Ү 40/00. Способ получения волластонита / П.С. Гордиенко, С.Б. Ярусова, А.В. Козин, В.А. Степанова, И.А. Шабалин, И.Г. Жевтун. — № 2015141614/05; заявл. 30.09.2015; опубл. 27.08.16, Бюл. № 24.

СЕКЦИЯ II БИОМАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИОМЕДИЦИНСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА «TI-NB-TA-ZR C ПОВЕРХНОСТНЫМ ПОЛИМЕРНЫМ СЛОЕМ» STUDY OF THE PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF THE BIOMEDICAL COMPOSITE MATERIAL "TI-NB-TA-ZR WITH A SURFACE POLYMER LAYER"

Баикин А.С., Каплан М.А., Конушкин С.В., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Сергиенко К.В., Колмакова А.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О. Baikin A.S., Kaplan M.A., Konushkin S.V., Sudarchikova M.A., Morozova Ya.A., Novikova D.A., Popova A.D., Sergienko K.V., Kolmakova A.A., Kolmakov A.G., Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O. *Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, nacakina@mail.ru*

Получение функциональных материалов невозможно без изучения их свойств. Для биомедицинского композиционного материала «Ti-Nb-Ta-Zr с поверхностным полимерным слоем» помимо механических показателей и непосредственно биологического ответа организма значение имеют такие эксплуатационные свойства как рентгеноконтрастность, целостность покрытия и др. За пурвую характеристику отвечает основа данного слоистого композита, представленная безникелевым сплавом памяти формы, являющимся перпективной заменой сплавам системы NiTi, превосходящим все аналоги по биомеханической совместимости (сверхупругость, низкое значение модуля Юнга, запаздывающая реакция на воздействие), но сильно уступающим с точки зрения коррозионной стойкости и биологической инертности [1–10]. Однако встает вопрос экранирования рентгеновских лучей поверхнотсным слоем. Полимерная составляющая введена в состав композита в качестве носителя лекарственных препаратов для локального терапевтического воздействия, поэтому крайне важна ее структурная однородность

Композиционный материал из сплава Ti-Nb-Ta-Zr с биоразлагаемым поверхностным слоем на основе биополимеров различной молярной массы и концентрации получали по следующей схеме: хлороформ объемом 200 мл в колбе объемом 500 мл нагревали до 80 °C на магнитной мешалке, 2 г полилактида либо поли(гликолидлактида) растворяли до гомогенного состояния в хлороформе при 80 °C в течение 1 часа при постоянном перемешивании с помощью электронной верхнеприводной мешалки; в полученный гомогенный раствор замешивали лекарственный препарат в количестве, необходимом для получения 1 (для гепарина), 2 (для стрептокиназы) % растворов, при температуре раствора 30 °C; полученный однородный раствор методом окунания со скоростью погружение и извлечения 5 мм/с наносился на проволоку из сплава Ti-Nb-Ta-Zr диаметром 280 мкм после финальной обработки, промывки в спирте, дистиллированной воде и сушки. Полученные образцы сушили в термостате при температуре 37°C в течение 48 часов.

Структуру полученных образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе Tescan VEGA II. Для исследования в растровом режиме морфологии частиц образцы наклеивались на медную подложку при помощи проводящего углеродного клея и напыляли на них слой углерода или золота (напылительные установки Univex300 — Leybold, Германия; Fine Coat - JEOL, Япония).

Оценка линейного коэффициента ослабления методом дефектоскопии (ГОСТ 20426-82) для определения рентгеноконтрастности проводилась благодаря получению контрастного изображения с помощью просвечивающего рентгеновского аппарата и матричных детекторов.

Исследование целостности полимерного покрытия композиционных материалов проводили методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) в стандартной электрохимической ячейке с помощью универсального потенциостата IPC-Pro. Скорость развертки потенциала составляла 10 мВ/с. Электролитом служил физиологический раствор 0,9% NaCI, температура 20°С. Определение параметров коррозии (стационарный потенциал Ест, потенциалы пробоя Еп и репасивации Ере) проводили по методикам согласно ГОСТ Р ИСО 10993-15-2009 [11]. Рабочими электродами служили исследуемые образцы композиционного материала из сплава Ti-

20Nb-10Ta-5Zr (проволока диаметром 280 мкм) с покрытием на основе ПЛГА с различной толщиной (40 и 120 мкм), а так же образцы сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr в виде проволоки диаметром 280 мкм в качестве образцов сравнения. В качестве вспомогательного применяли стеклографитовый кольцевой противоэлектрод, электродом сравнения служил насыщенный хлорсеребряный электрод. Поверхность образцов сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr перед проведением экспериментов обрабатывали этиловым спиртом и промывали дистиллированной водой. Сканирование ЦВА начинали с потенциала -1,40 В и проводили до достижения силы тока не более 5 мА/см2, основываясь на рекомендациях ГОСТ Р ИСО 10993-15-2009. Сканирование в обратном направлении вели до величины потенциала репассивации. Плотность тока измерялась в мА/см2.

Для определения кристалличности полимера применяли метод рентгеноструктурного анализа. Рентгеноструктурный анализ определяли на дифрактометре «Ultima IV» фирмы «Ригаку». Для анализа были выбраны образцы полигликолидлактида (ПГЛА) с молекулярной массой 45, 90, 180 кДа.

В ходе исследований проведено комплексное исследование физико-химических свойств созданного биомедицинского композиционного материала «Ti-Nb-Ta-Zr с поверхностным полимерным слоем»:

До испытаний структура поверхности полученных образцов однородная, плотная, без значительных дефектов, лекарственные препараты видны в виде включений и распределены достаточно равномерно, основа композиционных материалов — проволока из сплава Ti-Nb-Ta-Zr — покрыта целиком.

Отмечается, что полимерная плёнка никак не влияет на рентгеноконтрастность материала основы. Все полученные материалы обладают рентгеноконтрастностью.

Рентгеноструктурный анализ образцов полигликолидлактида (ПГЛА) с молекулярной массой 45, 90, 180 кДа показал, что полимеры имеют полностью аморфную структуру.

В большом диапазоне потенциалов электродные токи близки к нулю при нанесении толстого слоя покрытия на основе ПГЛА, что может быть связано с отсутствием протекания электрохимических реакций. При уменьшении толщины наносимого на сплав покрытия наблюдаются анодные эффекты в области потенциалов более 1000 мВ, отвечающие потенциалам пробоя и репассивации исследуемого сплава. Полимерное покрытие композиционного материала из сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr толщиной 120 мкм после электрохимических испытаний без нарушений, плотное, однородное, что соответствует данным вольтамперограмм. На образцах с более тонким покрытием (композиционного материала из сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr с покрытием на основе ПГЛА толщиной 40 мкм) наблюдаются голометаллические зоны, обосновывающие анодные эффекты в области потенциалов более 1000 мВ.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00947-20-00.

- 1. Pelton A.R., Huang G.H., Moine P., Sinclair R., Effects of thermal cycling on microstructure and properties in nitinol // Mater. Sci. Eng., 2012, 532. P. 130–138. DOI: 10.1016/j.msea.2011.10.073.
- Spaggiari A., Castagnetti D., Golinelli N., Dragoni E., Scirè Mammano G., Smart materials: Properties, design and mechatronic applications // Journal of Materials: Design and Applications, 2019, 233. P. 734-762. DOI:10.1177/1464420716673671
- 3. Zhang Y., Zhang Z., Xie Y., Wang S., Qiu Q., Zhou Y., Zeng G., Toxicity of nickel ions and comprehensive analysis of nickel ion-associated gene expression profiles in THP-1 cells // Mol. Med. Rep, 2015, 12. P. 3273-3278. DOI:10.3892/mmr.2015.3878
- 4. Lu X., Bao X., Huang Y., Qu Y., Lu H., Lu Z., Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on gene expression profiles // Biomaterials, 2009, 30. P. 141–148. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.09.011
- 5. Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Bunkin N.F., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Gudkov S.V., Biocompatibility

of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2018, 29. P. 1-12. DOI: 10.1007/s10856-018-6039-3.

- 6. Nasakina E.O., Sudarchikova M.A., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Sevost'yanov M.A., Ion Release and Surface Characterization of Nanostructured Nitinol during Long-Term Testing // Nanomaterials. 2019, 9. P. 1-24. DOI: 10.3390/nano9111569.
- 7. Petrzhik M., Dynamics of martensitic structure at TiNb-based quenched alloys under heating and loading // Journal of Physics: Conference Series, 2013, 438. P. 1-5. DOI:10.1088/1742-6596/438/1/012020
- Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., et al., Heterogeneous structure and mechanical hardness of biomedical βtype Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr subjected to high-pressure torsion // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 10. P. 235–245. DOI:10.1016/j.jmbbm.2012.02.022
- 9. Dubinskiy S.M., Prokoshkin S.D., Brailovski V., et al., Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-Zr(Ta) alloys and manifestation of the shape-memory effect // Physics of Metals and Metallography, 2011, 112. P. 529-542. DOI:10.1134/S0031918X11050206
- Vajpai S., Sharma B., Ota M., Ameyama K., Effect of cold rolling and heat-treatment on the microstructure and mechanical properties of β-titanium Ti-25Nb-25Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A, 2018, 736. P. 323–328, doi:10.1016/j.msea.2018.09.002
- 11. ГОСТ Р ИСО 10993-15-2009 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 15. Идентификация и количественное определение продуктов деградации изделий из металлов и сплавов.- М. Стандартинформ, 2010.- 16 с.

ПОЛИЛАКТИДНЫЕ МАТРИКСЫ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КОСТНОЙ ТКАНИ В УСЛОВИЯХ ОСТЕОМИЕЛИТА POLYLACTIDE SCAFFOLDS FOR BONE REGENERATION AND OSTEOMYELITIS THERAPY

Бардакова К.Н.¹², Шпичка А.И.², Шавкута Б.С.^{1,2}, Епифанов Е.О.¹, Минаев Н.В.¹, Тимашев П.С.^{1,2} Bardakova K.N., Shpichka A.I., Shavkuta B.S., Epifanov E.O., Minaev N.V., Timashev P.S. ¹ Россия, Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН ² Россия, Институт регенеративной медицины Первого МГМУ им. И.М. Сеченова, arie5@yandex.ru

Современной альтернативой аутогенной трансплантации костной ткани является использование различных биоматериалов или трехмерных матриксов (*англ.* scaffolds) на их основе. Так, в мире с использованием матриксов и биоматериалов ежегодно проводят более 4 млн операций, по частоте трансплантаций кость занимает второе место.

Ранее [1] нами была продемонстрирована дифференцировка мезенхимных стволовых клеток в остеогенном направлении для трехмерных матриксов из звездообразных поли(D,L-лактидов). В данной работе для формирования трехмерных матриксов были рассмотрены фоточувствительные композиции на основе звездообразных поли(D,L-лактидов) и модифицированного ципрофлоксацина в качестве антимикробной добавки, а также инициатора фотосшивания. Необходимость добавления антимикробного компонента в состав костных матриксов вызвана частыми при хирургическом вмешательстве бактериальными инфекциями (остеомиелитом).

В качестве метода формирования трехмерных матриксов был использован метод двухфотонной микростереолитографии [2]. На основе матрицы параметров (Рис. 1а) были подобраны оптимальные значения скорости и мощности лазерного структурирования, количество повторений одного слоя. На Рис. 16 представлена микрофотография трехмерного матрикса после отмывки от непрореагировавшей фотополимерной композиции.



Рис. 1 Пример матрицы подбора параметров методом микростереолитографии (а) и микрофотография СЭМ трехмерного матрикса (б)

Цитотоксичность матриксов была определена с помощью МТТ-анализа. Введение в состав модифицированного ципрофлоксацина на увеличило цитотоксичность полилактидного матрикса.

Показано, что дополнительное фотоотверждение трехмерных матриксов с помощью УФ-диода длиной волны 365 нм приводит к возрастанию локального модуля упругости матриксов в 1.5 раза: с 336±79 МПа до 564±182 МПа. При этом распределение локального модуля упругости для матриксов с модифицированным ципрофлоксацином остается равномерным, в отличие от матриксов с коммерческим фотоинициатором 4,4бис(N,N-диэтиламино)бензофеноном.

Трехмерные матриксы были охарактеризованы методами флуоресцентного анализа, ИК-спектрометрии. Изучена кинетика выхода модифицированного ципрофлоксацина в фосфатно-солевой буфер.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №19-52-04020.

- 1. Timashev P. et al. Novel biodegradable star-shaped polylactide scaffolds for bone regeneration fabricated by two-photon polymerization //Nanomedicine. 2016. T. 11. №. 9. C. 1041-1053.
- 2. Bardakova K. N. et al. 3D printing biodegradable scaffolds with chitosan materials for tissue engineering //IOP Conf Ser: Mater Sci Eng. 2018. T. 347. C. 012009.

ИНЪЕКЦИОННАЯ ФОРМА КЛЕТОЧНО-ИНЖЕНЕРНОЙ КОНСТРУКЦИИ НА ОСНОВЕ ТКАНЕСПЕЦИФИЧЕСКОГО МАТРИКСА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРЯЩЕВОЙ ТКАНИ AN INJECTABLE FORM OF CELL-ENGINEERED CONSTRUCT BASED ON TISSUE-SPECIFIC MATRIX FOR REGENERATION OF CARTILAGE TISSUE

Басок Ю.Б., Кириллова А.Д., Григорьев А.М., Кирсанова Л.А., Немец Е.А., Севастьянов В.И. Basok Yu.B., Kirillova A.D., Grigoryev A. M., Kirsanova L.A., Nemets E.A., Sevastianov V.I. *Россия, ФГБУ НМИЦ ТИО им. ак. В.И. Шумакова Минздрава России, bjb2005@mail.ru*

Введение. Анализ проблемы восстановления структуры и функций необратимо повреждённых хрящевых тканей свидетельствует о перспективности её решения путём совершенствования технологий тканевой инженерии и регенеративной медицины.

Клеточные носители для клеточно-инженерных конструкций (КИК) хряща производят в виде гидрогелей, губок или волокнистых сеток из полимеров синтетического или природного происхождения [1]. Наиболее многообещающими среди них выглядят коллагенсодержащие каркасы благодаря высокой биосовместимости, биорезорбируемости и способности продуктов разрушения коллагена по механизму обратной связи стимулировать пролиферацию клеток и биосинтез собственного коллагена. По способу получения коллагеновые носители подразделяются на биоматериалы, полученные из растворов коллагена, и децеллюляризированные коллагенсодержащие ткани. Заметим, что носители, полученные путем децеллюляризации, удаления клеточных элементов и их фрагментов из тканей донорского органа, обладают тканеспецифическими свойствами, т.е. способны избирательно поддерживать адгезию и пролиферацию клеток конкретной ткани или органа [2].

В качестве носителя для КИК хряща целесообразно использовать микронизированный матрикс, позволяющий обеспечить полноту удаления клеток и отмывки от поверхтностно-активных веществ (ПАВ), облегчить рецеллюляризацию матрикса клетками за счет увеличения площади для заселения при сохранении объема и имплантировать КИК наименее инвазивным инъекционным способом введения [3, 4].

Цель работы: получение микродисперсного тканеспецифического матрикса из децеллюляризованного суставного хряща свиньи (ДХс) и оценка его способности к поддержанию хондрогенной дифференцировки мезенхимальных стромальных клеток жировой ткани человека (МСК ЖТч) в сравнении с биополимерным микрогетерогенным коллагенсодержащим гидрогелем (БМКГ).

Материалы и методы. Суставной хрящ свиньи получали из тазобедренных и коленных суставов. Микродисперсные фрагменты получали с применением криомельницы CryoMill (Retch GmBH, Германия). Фракции частиц требуемого размера в диапазоне 100-250 мкм выделяли просеиванием помола через набор сит с соответствующим размером пор.

Децеллюляризацию осуществляли в три последовательные стадии:

а. охлаждением при -196 °С в течение одного часа с последующим оттаиванием при 35-40 °С в течение одного часа. Цикл замораживание/оттаивание повторяли 3 раза.

б. обработкой микрочастиц в трех сменах фосфатного буфера, содержащего 0,1% додецилсульфата натрия и повышающуюся концентрацию Тритона X-100 (1, 2 и 3%, соответственно) при комнатной температуре и периодическом перемешивании на магнитной мешалке;

в. инкубацией в течение 48 часов при температуре 37 °С в буферном растворе (10 мМ Трис-HCI, 2,5 мМ MgCI₂, 0,5 мМоль CaCI₂; pH = 7,6), содержащем 50 Е/мл ДНКазы I типа (New England Biolabs Inc., США).

Отмывку матрикса осуществляли в бидистиллированной воде. Для стерилизации матрикса использовали гамма-облучение в дозе 1,5 Мрад.

Биосовместимость ксеногенного матрикса исследовали при имплантации в мышечную ткань бедра взрослых крыс (n=12).

При исследовании влияния тканеспецифичности на развитие КИК для сравнения с ДХс был выбран БМКГ из линейного ряда композиции имплантируемого гетерогенного геля (АО «Биомир сервис», г. Краснознаменск), применяемого в клинической практике для устранения дефектов мягких и хрящевых тканей. Ранее была продемонстрирована способность БМКГ поддерживать хондрогенную дифференцировку МСК ЖТч при культивировании в перфузионном биореакторе [5].

Источником МСК ЖТч была подкожная жировая клетчатка здорового донора. Образец подкожной жировой ткани подвергали двукратной промывке холодным (4-6 °C) раствором, а затем инкубировали в 0,1% растворе коллагеназы I типа (Gibco, CША) при 37 °C в течение 20 мин. Каждая КИК включала 1x10⁶ МСК ЖТч и 5 мг ДСХс или 250 мкл БМКГ. Образцы КИК культивировали в хондрогенной культуральной среде в течение 28 суток. Морфологию участков имплантации матрикса и КИК оценивали с использованием гистологических методов окрашивания.

Результаты. Как видно из рисунка 1А на гистологическом препарате исходного хряща можно было наблюдать фибробластоподобные клетки в поверхностной зоне и клетки, расположенные в лакунах в более глубокой зоне. При этом в ДХс сохранившихся клеток не определяли (рис. 1Б). Также в образце не визуализировали ядерный материал и клеточный детрит. Это свидетельствовало о том, что разработанный протокол позволил провести эффективную децеллюляризацию всех микрочастиц вне зависимости от их зонального происхождения, при этом ВКМ в ДХс выглядил сохранным.

Образцы ДХс не проявляли местного раздражающего действия при подкожной имплантации крысам в течение 6 месяцев наблюдения, что подтверждает биосовместимость ДХс.

На поверхности микрочастиц ДХс (рис. 1В, Г) происходил активный рост фибробластоподобных клеток с формированием многослойных пластов. Клетки и наработанный ими ВКМ скрепляли многочисленные микрочастицы ДХс, образуя крупные конгломераты. В центральной зоне которых определяли зоны некроза клеток.

В образце КИК, включающих БМКГ, наблюдали гетерогенную клеточную популяцию, формирующую многослойные участки. Клетки прорастали в толщу БМКГ, что сопровождалось его резорбцией. Также визуализировали участки разрушения клеточного пласта. В образце присутствовали зоны, не окрашенные гематоксилином — клеточный детрит (рис. 1 Д, Е).

Во всех КИК определяли наработку клетками собственного ВКМ уже на 14 сутки, а к 28 суткам количество ВКМ возрастало. Количество клеточного детрита в КИК, включающих как ДХс, так и БМКГ, со временем увеличивалось. Отметим, что в КИК с ДХс клетки распределялись более равномерно, тогда как в КИК с БМКГ, клетки адгезировали и пролиферировали на отдельных участках поверхности матрикса. Кроме того, скорость резорбции БМКГ была выше, чем ДХс, что проявлялось снижением количества носителя в образце к 28 суткам культивирования.

Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис.1 А — исходный хрящ. Б — ДХс. В — рост МСК ЖТч на поверхности ДХс, 14 суток культивирования. Г — рост МСК ЖТч на поверхности ДХс, 28 суток культивирования. Д — рост МСК ЖТч на поверхности БМКГ, 14 суток культивирования. Е — рост МСК ЖТч на поверхности БМКГ, 28 суток культивирования. Окрашивание гематоксилином и эозином. Ув. Х100.

Заключение. ДХс обеспечивает наиболее равномерное распределение клеток в ТИК по сравнению с БМКГ, что указывает на его перспективность в использовании в составе биомедицинского клеточного продукта для восстановления поврежденного суставного хряща.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-06012).

- Fu N., Dong T., Meng A., Meng Z., Zhu B., Lin Y., Research Progress of the Types and Preparation Techniques of Scaffold Materials in Cartilage Tissue Engineering//Curr Stem Cell Res Ther, 2018, vol. 13. no. 7. P.583-590.
- 2. Немец Е.А., Кирсанова Л.А., Басок Ю.Б., Шагидулин М.Ю., Волкова Е.А., Метельский С.Т., Севастьянов В.И., Особенности технологии децеллюляризации фрагментов печени человека как тканеспецифического мелкодисперсного матрикса для клеточно-инженерной конструкции печени//Вестник трансплантологии и искусственных органов, 2017, том 19. №4. С.70-77.

- Westman A.M., Goldstein R.L., Bradica G., Goldman S.M., Randolph M.A., Gaut J.P., Vacanti J.P., Hoganson D.M., Decellularized extracellular matrix microparticles seeded with bone marrow mesenchymal stromal cells for the treatment of full-thickness cutaneous wounds//J Biomater Appl, 2019, vol. 33. no. 8. P.1070-1079.
- 4. Gilbert T.W., Stolz D.B., Biancaniello F., Simmons-Byrd A., Badylak S.F., Production and characterization of ECM powder: implications for tissue engineering applications//Biomaterials, 2005, vol. 26. no. 12. P.1431-1435.
- 5. Севастьянов В.И., Басок Ю.Б., Григорьев А.М., Кирсанова Л.А., Василец В.Н., Применение технологии тканевой инженерии для формирования хрящевой ткани человека в проточном биореакторе//Вестник трансплантологии и искусственных органов, 2017, том 19. № 3. С.81-92.

МЕТОДИКИ ОБРАБОТКИ ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ОТКЛИКА ПЛАВЛЕНИЯ ДНК НА АНАЛИЗАТОРАХ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ АНК

DNA MELTING FLUORESCENT RESPONSE PROCESSING PROCEDURES ON NUCLEIC ACID ANALYZERS

Белов Д.А.¹, Белов Ю.В.¹

Belov D.A., Belov Yu.V.

¹ Россия, Институт аналитического приборостроения РАН, г. Санкт-Петербург, onoff_10@mail.ru

Метод плавления высокого разрешения (High Resolution Melting, HRM) разработан в 2002 году благодаря сотрудничеству ученых (University of Utah, CША) и представителей промышленности (Idaho Technology, США) [1]. Метод основан на эффекте перехода двойной спирали молекулы ДНК в клубкообразное состояние при повышении температуры [2].

Метод способен определить различия в последовательностях ДНК по их составу, длине, содержанию пар нуклеотидов GC и уровню метилирования путем определения значения температуры плавления ДНК (*T_m*) и широко применяется в различных направлениях [3].

Данный метод является общепринятым при анализе полиморфизма по отдельному нуклеотиду (SNP) и, соответственно, для дискриминации аллелей с целью выявления мутации ДНК [4, 5]. Возможность использования HRM для определения уровня метилирования применимо для многих задач [6] и, например, позволяет выявлять микобактерии туберкулеза (МЛУ МБТ) [7, 8] и предрасположенность к онкологическим заболеваниям [9, 10].

Традиционно вычисление величины *T_m* обеспечивается путем дифференцирования и анализа производной кривой плавления [11]. При плавления высокого разрешения шаг изменения температуры не должен превышать 0,2 °C [8]. При уменьшении шага пропорционально увеличивается продолжительность анализа.

В известной методике плавления ANK_Shell, разработанной в ИАП РАН для анализаторов AHK, пользователем последовательно активизируются операции: фильтрация, привязка к нулю, привязка к максимуму, дифференцирование и определение *T*_m. Поскольку аппроксимация СП не используется, значения *T*_m вычисляются с дискретностью, равной шагу изменения температуры (в приведенном далее примере 0,5 °C).

Однако повышение разрешения можно достичь путем увеличения количества отсчетов флуоресцентного отклика при вторичной обработке исходных данных.

В работах [12, 13] описаны методика и программа определения значения *T_m* ANK_MELTING на основе аппроксимации кривой плавления ДНК полиномом третьей степени. В процессе аппроксимации значительно уменьшаются погрешности определения значения *T_m*, обусловленные шумами и дискретностью сигналов.

В настоящей статье приведены результаты разработки методики для автоматического определения значения *T_m* с условным названием ANK_MELTING_Ft. В этой методике использован способ умножения точек графика зависимости сигналов флуоресцентного отклика от температуры путем прямого и обратного преобразований Фурье. При умножении количества точек в 100 раз исключается составляющая погрешности, которая зависит от дискретности сигнала.

Разработанная методика реализована и испытана с использованием программы MATLAB, а также программы на языке программирования C# из Microsoft Visual Studio.

При реализации методики ANK_MELTING_Ft в программе MATLAB была использована следующая последовательность команд:

- выбор ограниченного диапазона температур (в приведенном примере 76.5 — 86 °C) и определение длины расчетной функции N (выбрано четное количество отсчетов сигналов флуоресцентного отклика N= 20);

- сглаживание шумов исходных данных, дифференцирование и сглаживание шумов производной с помощью фильтров Савицкого-Голея;

- прямое преобразование Фурье производной;

- увеличение спектра Фурье в k раз путем дополнения его реальной и мнимой части нулями с количеством (k-1)*N (в приведенном примере k = 100), где N — длина спектра Фурье;

- обратное преобразование Фурье и выделение его реальной части;

- определение значения *Т_т*, которое равно максимальному значению отсчетов реальной части.

При увеличении спектра Фурье и количества точек расчетной функции в k раз величина *T_m* может быть вычислена с дискретностью dt / k.

Использованные команды программы MATLAB объединены в М-файле с именем ANK_MELTING_Ft, при этом расчет значения *T_m* выполняется в автоматическом режиме.

Преимущество этой методики определено путем сравнения ее с известными методиками ANK_Shell и ANK_MELTING.

В качестве примера использованы исходные (сырые) данные кривой плавления ДНК, полученные на анализаторе АНК-48, который серийно выпускается в ИАП РАН. В качестве образца был использован комплекс зонд-ДНК-мишень с флуорофором (ROX) в комбинации с гасителем, производства ЗАО "СИНТОЛ". Параметры эксперимента: температура изменялась в диапазоне 30 – 95 °C при шаге dt = 0.5 °C, длительность наблюдения флуоресценции при каждом шаге - 30 секунд.

Ниже представлены рисунки, поясняющие принципы работы методик.

С помощью программы ANK_Shell вручную определены значения *T_m* с дискретностью 0,5 °C, равной шагу изменения температуры: 82 °C (22 пробы), 82,5 °C (24 пробы) и 83 °C (2 пробы).



Рис.1. Графики плавления ДНК, полученные при использовании программы ANK_Shell.

Горизонтальная ось - температура, °С, вертикальная ось — относительные единицы флуоресценции.

В столбце ANK_Shell таблицы 1 приведены значения среднеквадратического отклонения (СКО) для ряда пробирок с номерами от 1 до 12 и других рядов.

Номера проб	Величины СКО (°С)					
	ANK_Shell	ANK_MELTING_Ft				
1 - 12	0.289	0.268	0.228			
13 - 14	0.261	0.287	0.175			
25 - 36	0.326	0.200	0.196			
37 - 48	0.246	0.179	0.133			
1 - 48	0.289	0.245	0.203			

Таблица 1. Значения СКО для рядов пробирок, определенные по различным методикам

Значения СКО приняты в качестве характеристики погрешностей определения величины Т.

Далее с помощью методики ANK_MELTING в результате обработки данных автоматически определены величины температуры плавления *T_m*.

Эта методика основана на аппроксимации зависимости флуоресцентного отклика плавления ДНК полиномом 3 степени, при этом диапазон аппроксимации определяется автоматически и используется для определения величины *T_m* с дискретностью 0,01 °C и выше. Например, экспериментально определенная разность величин *T_m* 5 и 4 проб составляет 0.0098 °C.



Рис.2. Графики плавления ДНК, полученные при использовании программы ANK_Melting.

Горизонтальная ось — температура, °С, вертикальная ось — величина флуоресцентного отклика, отн. ед.

Верхние графики — исходные данные флуоресцентного отклика плавления ДНК *F_i* и первая производная этих данных *F_i*. Нижний график — вторая производная исходных данных плавления ДНК *F_i*. Дискретные отсчеты обозначены точками, аппроксимация зависимости флуоресцентного отклика плавления ДНК полиномом 3 степени *F*_c, а также ее производные *F*_c и *F*_c обозначены непрерывными линиями.

В качестве величины *Т_m* принимается значение температуры при *F*_c " = 0.

Значения СКО для групп пробирок приведены в столбце ANK_MELTING таблицы 1.

На рисунке 3 приведены графики сигнала флуоресцентного отклика плавления ДНК одной из 48 проб (верхний график) и его производной (нижний график) в диапазоне температур 76.5 — 86 °C, полученные в результате обработки по методике ANK_MELTING_Ft.

В автоматическом режиме выполнена фильтрация сигнала плавления и производной с помощью фильтров Савицкого-Голея. Количество точек после двойного преобразования Фурье увеличено в 100 раз по сравнению с исходными данными (100 точек на 1 шаг изменения температуры). Время анализа при выбранном диапазоне 10 °C, шаге 0.5 °C и времени наблюдения при каждом шаге 30 секунд составляет примерно 10 минут.



Рис. 3. Графики плавления ДНК по методике ANK_MELTING_Ft.

Величины *T_m* определены автоматически с дискретностью 0,005 °C. Такая дискретность соответствует требованиям методики плавления ДНК высокого разрешения. Например, разность величин *T_m* проб с номерами 4 и 5 составляет минус 0,005 °C.

Значения СКО для групп пробирок приведены в столбце ANK_MELTING_Ft таблицы 1.

В результате сравнения значений СКО для разных групп пробирок, приведенных в таблице 1, можно отметить, что СКО, определенные по методике ANK_MELTING_Ft, имеют наименьшие значения, что соответствует меньшим случайным погрешностям по сравнению с известными методиками, поскольку основной вклад в значения СКО, которые определены по всем методикам, вносят различия температуры держателя всех пробирок (порядка 0.2 °C). Величины *T*_m определены по методике ANK_MELTING_Ft автоматически с дискретностью 0,005 °C. Такая дискретность соответствует требованиям методики плавления ДНК высокого разрешения. Например, разность величин *T*_m проб с номерами 4 и 5 составляет 0,005 °C.

Работа выполнена в ИАП РАН в рамках государственного задания № 075-01073-20-00 Министерства науки и высшего образования РФ.

- 1. Wittwer C.T., Reed G.H., Gundry C.N., Vandersteen J.G., Pryor R.J., High-resolution genotyping by amplicon melting analysis using lcgreen//Clin CHEM, 2003, vol. 49. P. 853-860.
- 2. Веденов А.А., Дыхне А.М., Франк-Каменецкий М.Д., Переход спираль клубок в ДНК//Успехи физических наук, 1971, том 105. № 3. С.479-519.
- 3. Reed G.H., Kent J.O., Wittwer C.T., High-resolution DNA melting analysis for simple and efficient molecular diagnostics// Pharmacogenomics, 2007, №. 8. P. 597-608.
- 4. Lehmensiek A., Sutherland M.W., McNamara R.B., The use of high resolution melting (HRM) to map single nucleotide polymorphism markers linked to a covered smut resistance gene in barley//Theoretical and Applied Genetics, 2008, vol. 117, no. 5, pp. 721-728.
- 5. Wu S.B., Wirthensohn M.G., Hunt P., Gibson J.P, Sedgley M., High resolution melting analysis of almond SNPs derived from ESTs//Theoretical and Applied Genetics, 2008, vol. 118, no. 1, pp. 1-14.

- 6. Wojdacz T.K., Dobrovic A., Methylation-sensitive high resolution melting (MS-HRM): a new approach for sensitive and high-throughput assessment of methylation//Nucleic Acids Res, 2007, 35:e41.
- 7. Galarza M., Fasabi M., Levano K.S., Castillo E., Barreda N., Rodriguez M., Heinner Guio H., High-resolution melting analysis for molecular detection of multidrug resistance tuberculosis in Peruvian isolates//BMC Infectious Diseases, december 2016.
- Лаврова О.И., Альварес Фигероа М.В., Творогова М.Г., НRМ новый молекулярный метод определения лекарственной устойчивости микобактерий туберкулез//Клиническая лабораторная диагностика, 2014, № 7. С. 62-64.
- 9. Epigenetic-Chronological Age Mismatch Warns of Cancer//Genetic Engineering & Biotechnology News, 2016.
- 10. YP L., HY W., Yang X., et al., Diagnostic accuracy of high resolution melting analysis for detection of KRAS mutations: a systematic review and meta-analysis//Sci Rep. 2014; 4:7521.
- 11. Introduction to High Resolution Melt Analysis. Application Guide. Режим доступа: http://www.kapabiosystems.com.
- 12. Белов Д.А., Белов Ю.В., Курочкин В.Е. Новая методика обработки флуоресцентного отклика плавления ДНК//Научное приборостроение, 2018,том 28. № 1. С. 3-10.
- 13. Белов Д.А., Белов Ю.В., Широкорад А.Л., Разработка экспериментальной версии программного обеспечения на основе новой методики определения температуры плавления ДНК//Научное приборостроение, 2018, том 28. № 2. С. 11-19.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ СЛОЖНОГО СОСТАВА НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И СОЕДИНЕНИЙ БИОГЕННЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ИNTHESIS AND RESEARCH OF COMPOSITE MATERIALS OF COMPLEX COMPOSITION RASED ON HYDROXVARA

SYNTHESIS AND RESEARCH OF COMPOSITE MATERIALS OF COMPLEX COMPOSITION BASED ON HYDROXYAPATITE AND BIOGENIC ELEMENT COMPOUNDS

Богданова Е.А.¹, Гиниятуллин И.М.^{1,2}, Переверзев Д.И.^{1,2} Bogdanova E.A., Giniyatullin I.M., Pereverzev D.I.

¹Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, e-mail chemi4@rambler.ru

²Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

В ИХТТ УрО РАН проведен цикл работ по созданию упрочненной биокерамики основе гидроксиапатита (ГАП), полученного осаждением из растворов [1, 2]. Синтез композиционных материалов осуществлялся путем механохимической активации осажденного ГАП с армирующей добавкой в вибрационной мельнице с последующим отжигом. В качестве упрочняющих компонентов использовали AI₂O₃, ZrO₂, SiO₂ и CaF₂, обладающие высокой механической прочностью и износостойкостью.

Проведенные исследования по созданию и изучению свойств двойных композиционных материалов в системе ГАП—AI₂O₃, ГАП—ZrO₂, ГАП—SiO₂ [3] и ГАП—CaF₂ [4] позволили определить оптимальное содержание армирующей добавки, оценить влияние температуры отжига на термическую и фазовую стабильность, линейную усадку и механические свойства полученных материалов.

В настоящей работе была исследована возможность упрочнения системы за счет усложнения ее состава посредством введения нескольких армирующих компонентов, при этом обе добавки будут оказывать положительное влияние на функциональные характеристики композитов [5, 6].

Проведенные исследования тройных композиционных матералов ГАП—CaF₂(15 масс.%)—ZrO₂ (5-10 масс.%), ГАП— SiO₂(15 масс.%)—ZrO₂ (5-10 масс.%) и ГАП—AI₂O₃(15 масс.%)—ZrO₂ (5-10 масс.%) показали, что прочностные характеристики тройных систем существенно превышают характеристики чистого ГАП (табл. 1). Тройные композиты в отличие от двойных систем, вследствие добавления оксида циркония, имеют более низкие температуры начала спекания и уплотнения материала. Установлено, что максимальными прочностными характеристиками в интервале температур 200-1000°С обладают композиты, содержание ZrO₂ в которых не превышает 5 масс.%.

Таблица 1. Микротвердость тройных композитов на основе ГАП с	армирующими добавками при различных температурах
--	--

Исстольный образон	Микротвердость, ед. тв (HV)					
исследуемый образец	25°C	400°C	600°C	800°C	1000°C	
ГАП	52	53	75	87	183	
ГАП-15%Al ₂ O ₃ -5%ZrO ₂	70	87	207	191	381	
ГАП-15%Al ₂ O ₃ -10%ZrO ₂	70	135	195	148	206	
ГАП-15%SiO ₂ -5%ZrO ₂	48	58	133	114	328	
ГАП-15%SiO ₂ -10%ZrO ₂	41	41	103	167	167	
ГАП-15%CaF ₂ -5%ZrO ₂	62	118	212	339	384	
ГАП-15%СаF ₂ -10%ZrO ₂	79	97	177	258	351	

Таким образом, авторами были разработаны композиционные материалы на основе осажденного ГАП и соединений биогенных элементов, характеризующиеся повышенными прочностными характеристиками при сохранении биосовмесимости, присущей ГАП. Такие материалы могут быть использованы в медицине для перманентных костных имплантатов, а результаты, полученные при изучении взаимодействия в указанных системах, происходящего при высокотемпературной обработке, выявление взаимосвязи между составом, микроструктурой и механическими свойствами позволят подобрать технологические параметры процесса их изготовления.

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

- 1. Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г., Способ получения суспензии гидроксиапатита /Патент РФ №2406693, 2010.
- 2. Яценко С.П., Сабирзянов Н.А. Способ получения гидроксиапатита / Патент РФ № 2104924, 1998.
- 3. Богданова Е.А., Гиниятуллин И.М., Переверзев Д.И., Разгуляева В.М.Влияние армирующих добавок на процессы спекания и упрочнения наноразмерного гидроксиапатита // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М.Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019, Вып. 11, с. 548-554.
- 4. Богданова Е.А., Скачков В.М., Скачкова О.В.,Сабирзянов Н.А.Влияние высоких температур на микроструктуру и свойства фторсодержащих материалов на основе гидроксиапатита // Неорганические материалы, 2020, Т. 56, № 2, с. 181–186.
- 5. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2006. 204 с.
- Guidara A., Chaari K., Fakhfakh S., Bouaziz J. The Effects of MgO, ZrO₂ and TiO₂ as Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Al₂O₃-Fap Composite // Materials Chemistry and Physics, 2017, V. 202, p. 358-368

ТРОЙНЫЕ КОМПЛЕКСЫ НАНОЧАСТИЦ ВИСМУТА С В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ И ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ, КАК КОМПОЗИТНЫЙ ГРУППОЙ ЛИГАНД ДЛЯ СИНТЕЗА СОРБЕНТОВ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТЬЮ TRIPLE COMPLEXES OF BISMUTH NANOPARTICLES WITH B-CYCLODEXTRIN AND POLYVINYLPYRROLIDONE, AS A COMPOSITE GROUP LIGAND FOR THE SYNTHESIS OF SORBENTS WITH ANTIMICROBIAL ACTIVITY

Боровикова Л.Н.¹, Гаркушина И.С.¹, Коротких Е.М.², Писарев О.А.^{1,2} Borovikova L.N., Garkushina I.S., Korotkikh E.M., Pisarev O.A.

¹ Россия, Российская академия наук, Институт высокомолекулярных соединений, Санкт-Петербург, diadora3@mail.ru

² Россия, ²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, кафедра медицинской физики, Санкт-Петербург, diadora3@mail.ru

В настоящее время создание материалов для сорбционных методов лечения вторичных раневых инфекций широко востребовано [1]. При вторичном инфицировании как случайных, так и операционных ран среди возбудителей инфекции преобладают устойчивые к антибактериальной терапии грамотрицательные бактерии. При этом раневые инфекции характеризуются увеличением объема экссудата и количества гнойных клеток, вызывающих некроз тканей [2]. В качестве сорбционных материалов для лечения вторичных раневых инфекций могут быть использованы полимерные матрицы, модифицированные групповыми лигандами со специфичным сродством к компонентам экссудата, и при этом проявляющих бактериостатические или бактерицидные свойства [3, 4].

В этой связи применение нанобиотехнологий, нацеленных на совершенствование специфических свойств наночастиц металлов, широко востребовано в создании новых антибактериальных средств, позволяющих преодолевать микробную антибиотикорезистентность [5]. Однако большинство наделенных антимикробной активностью наночастиц металлов и их соединений, так как Ag, Fe₃O₄ и CuO₂, являются высоко цитотоксичными в отношении эпителиальных клеток и клеток крови млекопитающих [6]. В отличие от них наделенные высокой антибактериальной активностью наночастицы соединений висмута (HЧ-Bi) не являются цитотоксичными и не вызывают гемолиз. Таким образом, Bi-содержащие сорбенты представляются перспективными для комплексного лечения ран различной этиологии. Однако для их создания необходимо предварительно осуществлять стабилизацию липофильных НЧ-Bi. При этом стабилизирующий агент должен быть подобран таким образом, чтобы комплексы HЧ-Bi со стабилизатором могли быть пришиты к матрице сорбента. Циклодекстрины широко используют в качестве стабилизаторов для наночастиц металлов, прежде всего, благодаря способности этих циклических олигосахаридов формировать комплексы включения по типу «гость-хозяин» [7].

Одновременно с этим, наличие реакционноспособных гидроксильных групп на их поверхности позволяет прививать комплексы циклодекстринов с антибактериальными агентами к различным сорбционным поверхностям.

Однако, в работе [8] было показано, что стабилизация НЧ-Ві молекулами β-циклодекстрина (β-ЦД) в водном растворе не осуществлялась. Улучшение стабилизирующей способности циклодекстринов может быть осуществлено модификацией их поверхности путем нековалентных взаимодействий гидрофильных молекул с ОН-группами олигосахаридов, в частности, при образовании водородных связей с молекулами поливинипирролидона (ПВП).

В связи с этим, цель работы состояла в синтезе стабилизированных β-циклодекстрином и поливинилпирролидоном наночастиц Bi, а затем применение их как композитного группового лиганда для синтеза сорбентов с антибактериальной активностью.

Синтез НЧ-Ві осуществлялся при комнатной температуре путем окислительно-восстановительной реакции:

Реакцию проводили непосредственно в среде стабилизирующей смеси β-ЦД и ПВП. Концентрация стабилизатора (*С*_{β-цд-пвп}) в реакционной смеси составляла 1%, а концентрационное соотношение β-ЦД / ПВП (мас% / мас%) изменялось в пределах от 10 / 90 до 90 / 10.

Методика синтеза была следующей: 0.0003 г Bi(NO₃)₃×5H₂O растворяли в 10 мл водного раствора смеси β-ЦД-ПВП с фиксированным содержанием компонентов при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 30 мин до полного растворения соли. Далее в раствор добавляли восстановитель — 0.1 мл 0.8 мас% раствора NaBH₄. Для предотвращения окисления формирующихся HЧ-Bi реакцию проводили в токе аргона. Конечная концентрация HЧ-Bi (*C*_{Bi}) в растворе составляла 0.008 мас%. Эта концентрация являлась оптимальной для синтеза стабильных комплексов Bi-ПВП [8].

Стабилизация НЧ-Ві комплексом β-ЦД-ПВП была исследована при варьировании соотношения β-ЦД/ПВП. Тройные системы Ві-β-ЦД-ПВП характеризовались унимодальным распределением по размеру (таблица 1) Наименьшие структуры образовывались при β-ЦД / ПВП = 10 / 90 и 50/50. При этом максимальным временем сохранения агрегативной стабильности (в течение 20 суток) обладали системы, полученные при соотношениях β-ЦД / ПВП = 90 / 10.

Таблица 1. Гидродинамические радиусы тройных систем Ві-в-ЦД-ПВП. С_{ві} = 0.008 мас%; С_{в-цд-пвп} = 1.0 мас%

β-ЦД/ПВП	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90
<i>R</i> _h , нм	90	110	134	107	90	247	257	184	174

Таким образом, механизмы стабилизации липофильных НЧ-Ві в тройных комплексах Ві-β-ЦД-ПВП в значительной мере зависят от концентрационного соотношения β-ЦД / ПВП. Введение «дополнительного» стабилизатора ПВП в определенной пропорции с β-ЦД повышает стабильность водных растворов липофильных НЧ-Ві. При избытке молекул β-ЦД в комплексе (β-ЦД / ПВП = 90 / 10) молекул ПВП становилось недостаточно для поверхностной стерической стабилизации НЧ-Ві. Поэтому можно предположить, что осуществлялась модификация поверхности β-ЦД молекулами ПВП и «расталкивание» молекул β-ЦД (рис. 1). Это способствовало формированию комплексов включения.



Рис. 1. Механизм формирования тройных комплексов Ві-в-ЦД-ПВП при стерической стабилизации НЧ-Ві посредством формирования комплексов включения НЧ-Ві в гидрофобные полости в-ЦД.

Синтез гибридных матриц осуществлялся при варьировании физико-химических условий формирования эмульсий. В качестве сомономеров были исследованы метакриловая кислота (МАК), 2-гидроксиэтилметакрилат (ГЭМА) и диметакрилат этиленгликоля (ДМЭГ). В качестве инициатора использовался персульфат калия. С целью синтеза сорбентов в условиях, адаптированных к физиологическим, и, следовательно, с целью сохранения функциональных свойств сорбентов в рабочей сорбционной среде, синтез осуществляли при T = 37±3 °C. Соотношение мономеров 50 /50 моль% и соотношение β-Д/ПВП 90/10 масс.%.

В таблице 2 представлены форма сорбента и выход по массе для синтеза органо-неорганических Вісодержащих сорбентов простой эмульсии (м/в). Эмульсия м/в формировалась в результате дисперигирования масляных капель сомономеров в водном коллоидном растворе тройных агрегативно стабильных комплексов Віβ-ЦД-ПВП, синтезированных при концентрационных соотношениях β-ЦД / ПВП, равных 90 / 10 мас% / мас%. Стабилизация капель осуществлялась при распределении комплексов Ві-β-ЦД-ПВП на границе раздела фаз м/в. В зависимости от природы мономеров гибридные сорбенты были синтезированы в различной форме — от мелкодисперсного (< 70 мкм) порошка до средне- и крупнодисперсных (100 — 400 мкм) гранул, а также в виде пластичных хорошо набухающих гелей (таб.2)

Мономеры	Тип эмульсии	β-ЦД/ПВП в комплексе Ві-β-ЦД-ПВП	Форма сорбента	Выход по массе, %
ДМЭГ	м/в	90/10	Гранулы (<i>d</i> , < 70 мкм)	78
ГЭМА- ДМЭГ (1:1)	M/B	90/10	Гранулы (<i>d</i> ₄ ≅ 100 – 400 мкм)	92
МАК-ДМЭГ (1:1)	м/в	90/10	Гранулы (<i>d</i> ₄ ≅ 100 – 400 мкм)	60
ГЭМА	м/в	90/10	Гель	98
MAK	м/в	90/10		98

Таблица 2. Форма и выход по массе синтезированных Ві-содержащих органо-неорганических сорбентов.

Наибольший выход наблюдался для сорбентов на основе ГЭМА и МАК. Было показано, что в присутствии сорбентов на основе ДМЭГ и ГЭМА-ДМЭГ подавлялся рост бактерий Bacillius subtilis (рис.2). В то время как сорбент на основе ГЭМА, МАГ-ДМЭГ и МАК не обладали бактерицидной активностью, при этом следует учитывать, что концентрации компонентов (НЧ Ві, ПВП и β-ЦД) и условия проведения синтеза одинаковы для всех исследуемых систем.

1—Контроль клетки	2-ДМЭГ	3-ГЭМА-ДМЭГ	4-МАГ-ДМЭГ	5-ГЭМА	6-MAK

Рис.2 Бактерицидная активность синтезированных биосовместимых сорбентов 1—контроль; 2— ДМЭГ; 3- ГЭМА-ДМЭГ; 4 -МАГ-ДМЭГ; 5— ГЭМА; 6— МАК.

Таким образом, определены оптимальные условия формирования агрегативно устойчивых комплексов Віβ-ЦД-ПВП. Разработан синтез сорбционных материалов для лечения раневых инфекций на основе различных мономеров содержащих в качестве лиганда антибактериальный агент с групповой специфичностью. Показано, что сорбенты на основе ДМЭГ и ГЭМА-ДМЭГ проявляют бактерицидную активность.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 18-03-00835).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Pawar V., Dhanka M., Srivastava R. Cefuroxime conjugated chitosan hydrogel for treatment of wound infections // Colloid. and Surf. B: Biointerf. 2019. V. 173. P. 776-787.
- 2. Velnar T., Bailey T., Smrkolj V. The wound healing process: an overview of the cellular and molecular mechanisms, J. Int. Med. Res. 2009. V. 37. P. 1528–1542
- 3. Xu L.Q., Liao Y.B., Li N.N., Li Y.J., Zhang J.Y., Wang Y.B., Hu X.F., Li C.M. Vancomycin-assisted green synthesis of reduced graphene oxide for antimicrobial applications // J. of Colloid and Interf. Sci. 2018. V. 514. P. 733-739.
- 4. Mei L., Lu Z., Zhang X., Li C., Jia Y. Polymer-Ag nanocomposites with enhanced antimicrobial activity against bacterial infection // ACS Appl. Mater. and Interfaces. 2014. V. 6. N. 18. P. 15813-15821.
- 5. Taylor E.N., Kummer K.M., Durmus N.G. Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPION) for the treatment of antibiotic-resistant biofilms. Res. Q. Exerc. Sport. 2012. V. 48. P. 401–407.
- 6. Chen L. Q., Fang L., Ling J., Ding C. Z., Kang B., Huang C. Z. Chem. Res. Toxicol. 2015. V. 28. P. 501–509.
- 7. Sancey B., Trunfio G., Charles J. et al. // J. Incl. Phenom. Macrocyc. Chem. 2011. V. 70. № 1. P. 316.
- 8. Боровикова Л. Н., Полякова И. В., Коротких Е. М. et al. // ЖФХ. 2018. Т. 92. № 11. С. 1760.

ГИБРИДНЫЙ СКАФФОЛД НА ОСНОВЕ СВМПЭ ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРЯЩЕЙ HYBRID SCAFFOLD BASED ON UHMWPE FOR CARTILAGE RECONSTRUCTION

Булыгина И.Н., Мышелова П.С., Сенатов Ф.С. Bulygina I.N., Myshelova P.S., Senatov F.S. *Россия, НИТУ «МИСиС», inna.bolik@gmail.com*

Естественное восстановление гиалинового хряща сопряжено с такой проблемой как низкая регенеративная способность хряща, связанная с недостаточной пролиферативной активностью клеток и отсутствием сосудов, которые доставляют кислород, питательные вещества и факторы роста. Поэтому при малейших повреждениях хряща может произойти разрушение суставной поверхности, а затем и всего сустава. Для того чтобы восстановить поврежденный хрящ и предотвратить последующее разрушение сустава используют различные методы. На первых порах осуществляют инъекцию гиалуроновой кислоты для уменьшения трения в суставе, так как она содержится в синовиальной жидкости, осуществляющей помимо этой функции также амортизацию и снабжение питательными веществами. После чего может потребоваться частичное протезирование, замена участка суставной поверхности имплантатом. Последним же способом восстановления функций сустава является тотальное эндопротезирование.

В настоящее время для создания вкладыша эндопротеза используют сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), помимо превосходной биосовместимости он обладает хорошими механическими характеристиками. Поэтому его использование целесообразно и в данном применении. Конечное изделие представляет собой гибридную биомиметическую конструкцию, сочетающую область имитирующую костную ткань и гиалиновый хрящ. Данный гибридный скаффолд объединяет области, различающиеся размером пор, в одной будет индуцироваться остеогенная дифференцировка, а в другой — хондрогенная. Сейчас широко изучается влияние различных факторов на дифференцировку мультипотентных мезенхимальных стромальных клеток (ММСК). Одним из них как раз и считают размер пор, а также выявляют зависимость между дифференцировкой и видом загружаемых молекул (факторы роста). Скаффолд получен методом термопрессования, в планетарной шаровой мельнице создается смесь СВМПЭ с солью, предварительно
Секция II: Биоматериалы и технологии

разделенной по фракциям на вибрационном сите. После чего смесь слоями загружается в прессформу. Для первого слоя выбрана смесь с размером частиц NaCl до 500 мкм, чтобы обеспечить прорастание кровеносных сосудов, а для второго — 50 мкм. После термопрессования соль отмывается в дистиллированной воде под действием ультразвука. В результате получаем высокопористый материал. Аналогично можно получить композиционный материал на основе СВМПЭ и биоактивной керамики. Поскольку СВМПЭ является гидрофобным материалом, то добавление биокерамики позволит снизить краевой угол смачивания на поверхности конструкции и обеспечить ее гидрофильность. Это позволяет не только избежать травления, после которого в объеме образца могут остаться нежелательные соединения, но и повысить биоактивность изделия. Хотя надо выяснить не будет ли наличие биокерамики в области гиалинового хряща способствовать образованию остеобластов при наличии достаточно большой поры. Но необходимо выполнить то или иное действие, поскольку клетки заселяют гидрофильную поверхность. Тогда как суставная поверхность природного гиалинового хряща увлажняется синовиальной жидкостью, в данной работе мы предлагаем имитировать синовиальную жидкость гидрогелем, то есть материалом, представляющим собой трехмерную сеть сшитых гидрофильных полимеров. Пористый СВМПЭ с размером пор 50 мкм заполняется гидрогелем до образования нанопор, таким образом остеобласты не смогут пролиферировать в этой области. А хондробласты напротив смогут распространяться и образовывать хрящевую ткань, тогда как сосуды и нервы ввиду больших размеров не смогут прорастать сквозь этот слой.

Мы рассматриваем два вида гидрогелей на основе целлюлозы. Первый изготовлен на основе микрокристаллической целлюлозы [1], а второй — пшеничной соломы [2]. В дальнейшем планируется сравнение влияния основы гидрогеля на хондрогенную дифференцировку, интересно сравнение целлюлозы, альгината и коллагена [3]. Но на данном этапе проводится сравнение механических свойств гидрогелей после физической или химической сшивки [4], изучение структуры пористых гидрогелей и заполненного гидрогелем СВМПЭ методом сканирующей электронной микроскопии, а также ИК-Фурье спектроскопия исходных веществ и полученных гидрогелей. Также планируется оценка коэффициента набухания и трибологических свойств [5].

Таким образом, в данной работе предложен гибридный скаффолд на основе СВМПЭ и гидрогеля, потенциально способствующий дифференцировке ММСК в костную и хрящевую ткани. Предложенная конструкция, вероятно, может применяться в области восстановления дефектов гиалинового хряща.

- 1. Ciolacu D.E., Suflet D.M. Cellulose-based hydrogels for medical/pharmaceutical applications // Biomass as Renewable Raw Material to Obtain Bioproducts of High-Tech Value. 2018. P. 401-439.
- 2. Phogat K., Bandyopadhyay-Ghosh S. Nanocellulose mediated injectable bio-nanocomposite hydrogel scaffold-microstructure and rheological properties // Cellulose. 2018. V. 25. № 10. P. 5821-5830.
- 3. Yang J. et al. Cell-laden hydrogels for osteochondral and cartilage tissue engineering // Acta biomaterialia. - 2017. – V. 57. – P. 1-25.
- 4. Curvello R., Raghuwanshi V. S., Garnier G. Engineering nanocellulose hydrogels for biomedical applications // Advances in colloid and interface science. – 2019.
- Gan S. et al. Nano-hydroxyapatite enhanced double network hydrogels with excellent mechanical properties for potential application in cartilage repair // Carbohydrate Polymers. – 2020. – V. 229. – P. 115523.

БИОАКТИВНЫЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИЕ НАНОСИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ВОДОРАСТВОРИМОГО СОПОЛИМЕРА N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С КРОТОНОИЛАМИНОСАЛИЦИЛАТОМ НАТРИЯ И ИЗОПРОПИЛОВЫМ СПИРТОМ BIOACTIVE SILVER-CONTAINING NANOSYSTEMS BASED ON WATER-SOLUBLE COPOLYMER OF N-VINYLPYRROLIDONE WITH CROTONONITRILE SODIUM AND ISOPROPYL ALCOHOL

Валуева С.В.¹, Митусова К.А.¹, Целинко Е.В.², Вылегжанина М.Э.¹, Панарин Е.Ф.^{1,2} Valueva S.V.¹, Mitusova K.A.¹, Tselinko E. V.², Vylegzhanina M. E.¹, Panarin E. F.^{1,2} ¹Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт высокомолекулярных

соединений РАН, e-mail: svalu67@mail.ru

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,е-mail: panarin@hq.macro.ru

Наночастицы (HЧ) нуль-валентного серебра (Ag^o) проявляют сильно выраженные антимикробные свойства, причем степень антибактериального эффекта в значительной мере определяется размерами и морфологией HЧ [1, 2]. Необходимо также отметить иммуностимулирующий эффект и уникальные гипоаллергенные свойства HЧ нуль-валентного серебра. Известно, что HЧ кинетически неустойчивы в растворе и имеют тенденцию, как к агломерации, так и к окислению, поэтому их необходимо стабилизировать. Широко распространёнными стабилизаторами являются высокомолекулярные соединения. В присутствии сополимеров процесс восстановления ионов протекает с более высокой скоростью, чем в случае соответствующих гомополимеров, и образующиеся при этом HЧ характеризуются высокой стабильностью. Таким образом, интерес представляет исследование как эффективности использования сополимеров в процессе стабилизации HЧ биогенных элементов, так и – в детальном изучении физико-химических свойств, образующихся HЧ.

Цель настоящей работы — синтез и исследование спектральных, размерных и морфологических характеристик гибридных наносистем на основе НЧ биогенного элемента - Ag⁰, стабилизированных водорастворимым тройным сополимером (ТСП) N-винилпирролидона с кротоноиламиносалицилатом натрия и изопропиловым спиртом (состав 89.6:1.8:8.6 мол. %). Структурная формула ТСП представлена ниже:



Молекулярная масса (ММ) сополимера составила 5000. Исходный водорастворимый сополимер ВП с акролеином был синтезирован путем радикальной сополимеризации ВП с диэтилацеталем акролена с последующим удалением защитных групп по ранее разработанному методу [3] взаимодействием с *п*-аминосалициловой кислотой (ПАСК) и гидрированием образовавшегося основания Шиффа борогидридом натрия, что приводило к получению конечного тройного сополимера N-винилпирролидона с кротоноиламиносалицилатом натрия и изопропиловым спиртом.

НЧ нуль-валентного серебра получали в результате окислительно-восстановительной реакции (1) нитрата серебра (AgNO₃) с боргидридом натрия (NaBH₄):

$AgNO_3+NaBH_4+H_2O \rightarrow Ag^0+NaNO_3+B(OH)_3+H_2\uparrow (1)$

В колбу заливали водный раствора ТСП и раствор нитрата серебра (AgNO₃). Синтез проводился из расчета C_{Ag}⁰ = 0.01-0.001 мас. %. и C_{TCП} = 0.1 мас. % (соответственно массовое соотношение ∨ изменялось в диапазоне ∨ = 0.01-0.1). В результате восстановления серебра получались растворы желтовато-коричневатого цвета разной степени насыщенности (**рис. 1**). Наиболее интенсивно окрашен раствор при v=0.1 (проба № 4). pH серебросодержащих растворов составляла 9.5-10.5. В присутствии ТСП растворы НЧ Ад⁰ стабильны не менее 2-3-х месяцев.



Рис. 1 Фотография синтезированных биоактивных серебросодержащих наносистем на основе тройного сополимера (ТСП) N-винилпирролидона с кротоноиламиносалицилатом натрия и изопропиловым спиртом на следующие сутки после синтеза. Были выполнены 4 пробы с фиксированной концентрацией ТСП (Стсп = 0.1 масс. %) и варьируемым параметром v: 1 - v=0.01; 2 - v=0.025; 3 - v=0.05 и 4 - v=0.1.

УФ/видимая спектроскопия. Измерения оптической плотности (*D*) водных растворов тройного сополимера (TCП) N-винилпирролидона с кротоноиламиносалицилатом натрия и изопропиловым спиртом (рис. 2) и сответствующих биоактивных серебросодержащих наносистем Ag⁰/TCП (рис. 3) проводили на спектрофотометре «Specord M-40» (Карл Цейс Йена, Германия) в диапазоне длин волн от 185 до 900 нм в термостатируемом режиме, с толщиной фотометрического слоя 1 см.

На **рис. 2** приведены спектры поглощения ТСП, которые имеют два ярко выраженных пика при λ = 285 и 310 нм, что может быть отнесено к КАСН с NH и COO⁻ группами. По изменению этих максимумов можно косвенно судить и взаимодействии этого фрагмента сополимера с HЧ серебра.



Рис. 2 Спектры поглощения тройного сополимера (ТСП) N-винилпирролидона с кротоноиламиносалицилатом натрия и изопропиловым спиртом при Стсп = 0.4 масс. %. (1) и Стсп = 0.2 масс. % (2).

На рис. 3 приведены оптические спектры поглощения для серебросодержащих наносистем Ag⁰/TCП при разных v. Максимум полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) для изученных биоактивных наносистем наблюдается при λ = 400-420 нм (таблица 1), что свидетельствует об образовании в водном растворе НЧ серебра в нуль-валентном состоянии [4]. Известно, что на форму и интенсивность ППР для серебросодержащих систем влияет несколько факторов: размер и форма НЧ Ag⁰, их диэлектрическое окружение и тип стабилизации [2]. В таблице 1 приведены положения пиков на спектрах поглощения биоактивных наносистем Ag⁰/TCП (Стсп =0.1 масс. %) в зависимости от параметра v. Анализ спектральных данных показывает, что при v=0.1 наблюдается гипохромный сдвиг пиков I и II по сравнению со свободным сополимером, а при v=0.01-0.05 положение 1-го и 2-го пиков, в сравнении с TCП, остается неизменным (таблица 1). Что касается пика на поглощения характерного для НЧ серебра (λ = 400-420 нм), то в этом случае зависимости положения пика на

спектрах поглощения от параметра ν при ν = 0.01-0.05 не наблюдается: λ = 420 нм; при ν = 0.1 максимум пика III фиксируется при λ = 400 нм (таблица 1). По-видимому, связывание НЧ серебра с ТСП осуществляется преимущественно за счет карбоксилсодержащего мономера КАСН сополимера N-винилпирролидона с кротоноиламиносалицилатом натрия и изопропиловым спиртом (за счет донорно-акцепторных и ионных взаимодействий).



Рис. 3 Спектры поглощения биоактивных наносистем Ад⁰/ТСП (С_{тсп} = 0.1 масс. %) при варьировании параметра v: 1 − v = 0.01; 2 − v = 0.025; 3 − v = 0.05; 4 − v = 0.1.

Таблица 1. Положения пиков на спектрах поглощения биоактивных наносистем Ag^o/TCП (С_{тсп} =0.1 масс. %) в зависимости от параметра v

v	λ, нм (пик I)	λ, нм (пик II)	λ, нм (пик III)
0.01	285	310	420
0.025	285	310	420
0.05	285	310	420
0.1	275	305	400

Атомно-силовая микроскопия (ACM). Морфологические исследования гибридных серебросодержащих наносистем Ag⁰/TCП проводили на атомно-силовом микроскопе Nanotop NT-206 (ОДО «Микротестмашины», Беларусь). Измерения выполняли в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов NSC11/AIBS с коэффициентом жесткости *k* = 3.0 H/м и радиусом кривизны кончика острия 10 нм. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer. Растворы биоактивных наносистем Ag⁰/TCП наносили на слюду.

Динамическое светорассеяние (ДСР). Гидродинамические радиусы *R*_h наносистем Ag⁰/TCП, определяли методом ДСР на корреляционном спектрометре PhotoCorComplex (источник света – гелий-неоновый лазер фирмы Coherent мощности 20 мВт с длиной волны λ = 632.8 нм) с программируемым коррелятором Photocor-FC (число каналов 288, ООО «Фотокор», Россия). Анализ корреляционной функции осуществляли с помощью программы обработки данных динамического светорассеяния Dynals. Величины гидродинамических радиусов *R*_h (таблица 2) рассчитывали из значений коэффицентов диффузии (*D*) по уравнению Эйнштейна – Стокса *R*_h = kT/*6*πη₀*D*[′](η₀— вязкость растворителя, k – константа Больцмана, T – температура).

На рис. 4 а представлены 3D ACM-изображения поверхности тонкой пленки, отлитой из водного раствора биоактивной наносистемы Ag⁰/TCП при v = 0.01: наблюдаются структуры двух морфологических типов: сферические наноструктуры диаметром до 50 нм (радиусом до 25 нм) (таблица 2) и высотой над поверхностью подложки ~1-3 нм; кроме этого четко визуализируются тонкие ажурные кольцевые структуры («кружево») размером ~ 200-300 нм, имеющими высоту над поверхностью подложки не более 1 нм. Расчетные математические параметры шероховатости пленки невелики и имеют следующие значения: средне-

арифметическая шероховатость составляет $R_a = 1.4$ нм, средне-квадратичная шероховатость $R_q = 1.9$ нм (для матрицы сканирования 5x5 мкм) (таблица 2). Радиусы сферических наноструктур, оцененные методом ACM, достаточно хорошо коррелируют с геометрическими размерами наноструктур, полученными методом динамического светорассеяния, $R_{sp} = 16$ нм (где $R_{sp} = 1.29$ R_h — соотношение, выполняемое для сферической модели наноструктуры) (таблица 2). Для наносистемы $Ag^0/TC\Pi$ при v = 0.01 (рис. 46) наблюдается «островковая» морфология: НЧ серебра находятся в органической матрице, однако видно, что их «погружение» в матрицу весьма неоднородно.

На АСМ-изображениях, полученных для наносистемы Ag⁰/TCП при v = 0.05 (**рис. 5 а, б**) хорошо видно, что наноструктуры представляют собой изолированные (дискретные) сферы двух типов: большинство имеют размеры (радиус) до 25 нм, но так же присутствуют отдельные представители диаметром ~80-100 нм (соответственно радиусом ~ 40-50 нм (см. таблицу 2)). Размеры меньших наноструктур, оцененные методом ACM, R_{ACM} = 25 нм (таблица 2), хорошо коррелируют с геометрическими размерами наноструктур R_{sp} = 26 нм, полученными методом динамического светорассеяния. Высота мелких наноструктур над поверхностью подложки ~1-2 нм; высота более крупных наноструктур над поверхностью подложки приблизительно 10-14 нм (**рис. 5а**). Параметры шероховатости в этом случае имеют большие величины, чем в предыдущем случае: R_a = 4.8 нм и R_q = 6.8 нм (для матрицы сканирования 5х5 мкм) (таблица 2 и **рис. 5а**).



Рис. 4 АСМ-изображения поверхности тонкой пленки, полученной из водного раствора серебросодержащей наносистемы Ад⁰/ТСП на слюде при v = 0.01: а – 3D-изображение, б – контраст латеральных сил (torsion).

Таблица 2. Величины гидродинамического радиуса (R_h), определенные методом ДСР для водных растворов биоактивных серебросодержащих наносистем Ag⁰/TCП; размеры (R_{ACM}) и параметры шероховатости (R_a, R_q), определенные методом ACM для пленок, полученных на слюде из водных растворов биоактивных серебросодержащих наносистем Ag⁰/TCП при варьировании параметра v

v	<i>R</i> _h , нм	<i>R_{sp}</i> , нм	<i>R_{асм},</i> нм	<i>R</i> а, нм	<i>R</i> _q , нм	<i>h,</i> нм
0.01	12.5	16	25	1.4	1.9	1-3
0.025	16	21	-	-	_	-
0.05	20	26	25 и 80-100	4.8	6.8	1-2 и 14-20
0.1	8	10	25	0.4	0.9	1



Рис. 5 АСМ-изображения поверхности тонкой пленки, полученной из водного раствора серебросодержащей наносистемы Ад⁰/ТСП на слюде при v = 0.05: а – 3D-изображение, б – контраст латеральных сил (torsion).

На рис. 6 представлены ACM-изображения поверхности тонкой пленки, отлитой из водного раствора серебросодержащей наносистемы Ag⁰/TCП при максимальном содержании серебра v = 0.1. Здесь, так же, как и в предыдущем случае преимущественно наблюдаются изолированные сферические наноструктуры диаметром ~ 50 нм (соответственно радиусом ~ 25 нм и высотой над поверхностью подложки около 1 нм (рис. 6 а, таблица 2). Размеры этих наноструктур (R_{ACM}) хорошо коррелируют с их геометрическими размерами R_{sp} = 26 нм, полученными методом динамического светорассеяния (таблица 2). Кроме того, для наносистемы с максимальным содержанием серебра хорошо визуализируются достаточно крупные образования неправильной формы, для которых наблюдается заметная разница в коэффициенте трения с полимерной матрицей, из чего можно сделать вывод, что эти образования покрыты стабилизатором не полностью (рис. 6 б).



Рис. 6 АСМ-изображения поверхности тонкой пленки, полученной из водного раствора серебросодержащей наносистемы Ад⁰/ТСП на слюде при v = 0.1: а — 3D-изображение, б — контраст латеральных сил (torsion).

Выводы

- Синтезированы новые серебросодержащие биоактивные наносистемы на основе водорастворимого стабилизатора — тройного сополимера (ТСП) N-винилпирролидона с кротоноиламиносалицилатом натрия и изопропиловым спиртом (состав 89.6: 1.8:8.6 мол. %) при варьировании концентрации НЧ серебра в растворе. (массовое соотношение v = C_{Ag}⁰/C_{тСП} изменялось в диапазоне от 0.01 до 0.1).
- Методами УФ/видимой спектроскопии, динамического светорассеяния (ДСР) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) проведено комплексное исследование синтезированных наносистем. Показано влияние параметра v на спектральные и размерные характеристики, а также — на морфологию сформировавшихся наноструктур.
- 3. Установлено, что восстановление в воде ионов биогенного элемента серебра в присутствии указанного сополимера, за счёт достаточно хорошей экранировки, позволяет получать наноструктуры сферической формы.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Афиногенов Г.Е., Панарин Е.Ф. Антимикробные полимеры. СПб: Гиппократ, 1993. 264 с.
- 2. Валуева С.В., Вылегжанина М.Э., Суханова Т.Е. Морфологические и спектральные характеристики гибридных наносистем на основе моно- и биметаллических наночастиц платины и серебра// Журн. физ. химии, 2018, том 92. № 2. С. 298—305.
- 3. Панарин Е.Ф., Гаврилова И.И., Нестеров В.В. и др. Синтез и свойства сополимеров винилпирролидона с диэтилацетатом акролеина// Высокомолекуляр. соединения, 1978, том 20Б. №1. С. 66-69.
- 4. Низамов Т.Р., Евстафьев И.В., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Формирование моно- и биметаллических зародышевых частиц, содержащих серебро// Коллоидный журнал, 2014, том 76. № 4. С.513-518.

АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ ВІ ANTIBACTERIAL POLYMERS CONTAINING NANOPARTICLES OF BI

Гаркушина И.С.¹, Боровикова Л.Н.¹, Коротких Е.М.², Волков А.Я.¹, Кренева Р.А.¹, Писарев О.А.^{1,2} Garkushina I.S., Borovikova L.N., Korotkich E.M., Volkov A.Y., Kreneva R.A., Pisarev O.A. ¹ Россия, Институт высокомолекулярных соединений РАН, irin-g16@yandex.ru ² Россия, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

В разнообразном классе наноматериалов, использующихся в нанотерапии интересны наночастицы висмута (Bi), которые являясь умеренно токсичным элементом, обладают противомикробной активностью и используются как антисептическое средство. Ранее был разработан метод синтеза наночастиц Bi, стабилизированных комплексом поливинилпирролидона (ПВП) и β-циклодекстрина (β-ЦД) [1]. Целью данных исследований являлся синтез полимерных сорбентов на основе биосовместимого 2-гидроксиэтилметакрилата (ГЭМА) и диметакрилата этиленгликоля (ЕГДМА) с включением нанокомплексов Bi-β-ЦД-ПВП.

Свободной радикальной эмульсионной сополимеризацией были синтезированы три типа сорбентов, содержащих нанокомплекс Ві-β-ЦД-ПВП: два гомополимера на основе ГЭМА (ГЭМА@Ві-β-ЦД-ПВП) и на основе ЕГДМА (ЕГДМА@Ві-β-ЦД-ПВП), а также их сополимер при соотношении сомономеров 50 мол% / 50 мол% (ГЭМА-ЕГДМА@Ві-β-ЦД-ПВП). Соотношение β-ЦД к ПВП составляло 90 мас% / 10 мас%. Кроме того, для сравнения были синтезированы сополимеры ГЭМА и ЕГДМА в таких же концентрационных соотношениях, но один из них содержал только комплекс β-ЦД-ПВП без Ві (ГЭМА-ЕГДМА@β-ЦД-ПВП), второй контрольный полимер был синтезирован в присутствии β-ЦД (ГЭМА-ЕГДМА@β-ЦД), третий — в присутствии только ПВП (ГЭМА-ЕГДМА@ПВП), а также был синтезирован сополимер ГЭМА и ЕГДМА без присутствия каких-либо включений (ГЭМА-ЕГДМА).

Все полимеры, синтезированные в присутствии нанокомплексов, имели значительные выходы. При этом, отсутствие нанокомплексов в процессе синтеза приводило к снижению выхода полимера практически в 2 раза. Кроме того, наличие Ві в этих нанокомплексах было необязательно, поскольку сополимер ГЭМА-ЕГДМА@β-ЦД-ПВП также имел значительный выход. По всей видимости, нанокомплекс β-ЦД-ПВП являлся стабилизатором мономерной суспензии.

Синтез сополимера ГЭМА-ЕГДМА без присутствия каких-либо стабилизаторов суспензии способствовал формированию гранул по типу «оболочка-ядро». В качестве ядра выступал плотно сшитый поли-ЕГДМА, а в качестве оболочки — поли-ГЭМА, представляющий собой гидрогель. В результате, за счет плотно сшитого ядра ЕГДМА наблюдалась низкая пористость и высокое набухание полимера в этиловом спирте ($K_{\text{Had}}^{\text{эт}}$). При этом, за счет гидрогелевой оболочки наблюдалось высокое набухание в воде ($K_{\text{Had}}^{\text{вода}}$).

Наблюдаемые низкие величины $K_{\text{Ha6}}^{\text{эт}}$ и $K_{\text{Ha6}}^{\text{вода}}$ полимеров, синтезированных при использовании β-ЦД и ПВП в качестве стабилизаторов суспензии, были обусловлены гомогенизацией полимерной матрицы, т.е. увеличением слоя сополимера ГЭМА-ЕГДМА с одновременным уменьшением плотно сшитого ядра ЕГДМА и оболочки поли-ГЭМА на поверхности гранул. При этом, за счет длины цепей ПВП способность молекул ГЭМА образовывать гидрогелевую оболочку была ограничена, что привело к еще большему снижению $K_{\text{на6}}^{\text{вода}}$ полимера ГЭМА-ЕГДМА@ПВП по сравнению с ГЭМА-ЕГДМА@β-ЦД. Кроме того, о процессе гомогенизации полимерной матрицы свидетельствовало увеличение пористости с одновременным уменьшением набухания сополимеров в ряду ГЭМА-ЕГДМА, ГЭМА-ЕГДМА@β-ЦД, ГЭМА-ЕГДМА@ПВП.

Использование комплекса β-ЦД-ПВП в качестве стабилизатора мономерной суспензии привело к еще большей гомогенизации полимерной матрицы сополимера ГЭМА-ЕГДМА@β-ЦД-ПВП. Это отразилось на высокой пористости и низких коэффициентах набухания сополимера. При этом, коэффициенты набухания стремились к 1, что характерно для сильно сшитой жесткой полимерной матрицы. Кроме того, наблюдалось незначительное увеличение $K_{\text{Ha6}}^{\text{BOДa}}$ по сравнению $K_{\text{Ha6}}^{\text{эт}}$. Изменение природы термодинамически выгодного растворителя с этилового спирта на воду свидетельствовала об изменении принципа формирования полимерной сетки, стабилизированной комплексом β-ЦД-ПВП. По всей видимости, при полимеризации комплекс β-ЦД-ПВП выступал не только как стабилизатор суспензии, но и встраивался в полимерную матрицу гранул сополимера ГЭМА-ЕГДМА@β-ЦД-ПВП.

Присутствие наночастиц Ві в стабилизаторе мономерной суспензии привело к увеличению набухания гранул ГЭМА-ЕГДМА@ВІ-β-ЦД-ПВП с одновременным снижением пористости по сравнению с сополимером ГЭМА-ЕГДМА@β-ЦД-ПВП. Как и в предыдущем случае, это могло быть обусловлено включением нанокомплекса ВІ-β-ЦД-ПВП в полимерную матрицу гранул ГЭМА-ЕГДМА@ВІ-β-ЦД-ПВП.

Проверка этой гипотезы была осуществлена исследованием гомополимера ЕГДМА, синтезированного в присутствии нанокомплекса ВІ-β-ЦД-ПВП. Было установлено, что гранулы, сформированные из гидрофобного

мономера, обладали большим $K_{\rm Ha6}^{\rm BODA}$ по сравнению $K_{\rm Ha6}^{\rm ST}$. Такая картина могла наблюдаться только при включении в полимерную матрицу амфифильного ПВП.

Присутствие Ві в полимерных матрицах было подтверждено методом рентгеноструктурного анализа: в матрицах гомополимеров ЕГДМА@Ві-β-ЦД-ПВП и ГЭМА@Ві-β-ЦД-ПВП было установлено наличие оксида Ві, а в матрице ГЭМА-ЕГДМА@Ві-β-ЦД-ПВП наночастицы Ві, по-видимому, были распределены в объеме полимера в виде рентгеноаморфных микровлючений или нанокластеров.

Было показано, что рост бактерий штамма *Bacillus subtilis* подавлялся в присутствии уже 10 мг сополимера ГЭМА-ЕГДМА@Bi-β-ЦД-ПВП, в то время как для подавления роста бактерий полимером ЕГДМА@Bi-β-ЦД-ПВП необходимо было увеличить его количество до 20 мг. Остальные синтезированные полимеры бактерицидным действием не обладали.

Таким образом, свободной радикальной эмульсионной сополимеризацией были синтезированы полимеры, содержащие наночастицы Ві и обладающие антибактериальной активностью против штамма бактерий *Bacillus subtilis*.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Borovikova L.N., Polyakova I.V., Korotkikh E.M., Lavrent'ev V.K., Kipper A.I., Pisarev O.A. Synthesis and Stabilization of Bismuth Nanoparticles in Aqueous Solutions//Russian Journal of Physical Chemistry A, 2018, vol. 92. № 11. P.2253–2256.

БИОЦИДНЫЕ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИЕ НАНОКОМПОЗИТЫ СЕРЕБРА BIOCIDE PHOSPHOROUSCONTAINING SILVER NANOCOMPOSITES

Горбунова М.Н.¹, Лемкина Л.М.², Кисельков Д.М.¹ Gorbunova M.N.¹, Lemkina L.M.², Kiselkov D.M.¹ ¹ Россия, «ИТХ УрО РАН», mngorb@yandex.ru ² Россия, «ИЭГМ УрО РАН», I.Iemkina@iegm.ru

В настоящее время интенсивно развивающимся направлением химии и физики высокомолекулярных соединений является синтез и исследование полимерных нанокомпозитов. На их основе создаются разнообразные новые функциональные материалы для фотоники, катализаторы, препараты для биотехнологии, фармацевтической промышленности и сельского хозяйства [1-3]. При создании полимерных наноматериалов, актуальными остаются вопросы равномерного распределения наночастиц в объеме материалов, создание устойчивых нанокомпозитов, управления структурными характеристиками, составом и размерами наночастиц.

Интерес к полимерным производным фосфора значительно возрос благодаря успешному развитию синтеза и применения фосфорсодержащих экстрагентов, показавших широкие их возможности в качестве комплексообразователей. Способность аминополифосфоновых соединений образовывать комплексы с различными элементами (медью, бериллием, ураном, свинцом и т.д.) открыла возможность применения их для выведения металлов из организма [4, 5].

В настоящей работе приведены результаты получения новых нанокомпозитов, состоящих из наночастиц серебра и полисульфонов диаллиламинофосфониевых солей.

Трис(диэтиламино)диаллиламинофосфоний хлорид (ДААФ-СІ) и тетрафторборат (ДААФ-ВF₄) были синтезированы по методике [6]. Полисульфоны диаллиламинофосфониевых солей были получены методом радикальной сополимеризации ДААФ-СІ и ДААФ-ВF₄ с диоксидом серы в массе в присутствии радикального инициатора ДАК по методике [7]. Сополимеризация протекает с высокими скоростями с образованием чередующихся сополимеров эквимольного состава независимо от соотношения мономеров в исходной смеси и условий проведения реакции (температуры, природы растворителя, инициатора, степени конверсии).

Анализ спектров свидетельствует, что ДААФ-СІ и ДААФ-ВГ₄ сополимеризуются с SO₂ с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с образованием пирролидиновых структур. Благодаря циклолинейной структуре образующиеся сополимеры являются растворимыми. Сополимеры ДААФ-BF₄ с SO₂ растворяются в ДМСО, ДМФА, метаноле, ацетоне, хлороформе и не растворяются в других широко используемых растворителях. Сополимеры ДААФ-СІ с SO₂ растворяются также в воде.

Синтез нанокомпозитов серебра проводили восстановлением нитрата серебра боргидридом натрия в растворе полисульфонов. Установлено, что реакция протекает с образованием устойчивых коричневых золей, из которых диализом были выделены нанокомпозиты. В зависимости от сополимера образуются нанокомпозиты с содержанием серебра от 4 до 25 %. Соотношение нитрата серебра, восстановителя и сополимера влияет на концентрацию серебра в нанокомпозитах.

Образование нанокомпозитов сопровождается слабым изменением химической структуры полимерной матрицы. В ИК-спектрах полученных нанокомпозитов на основе ДААФ-СІ с SO₂ наблюдается заметное увеличение интенсивности полосы при 1301 см⁻¹, соответствующей колебаниям SO₂ группы, и сдвиг этой полосы в область 1309 см⁻¹. В ИК-спектрах полученных нанокомпозитов на основе ДААФ-BF₄ с SO₂ наблюдается слабо заметный сдвиг полосы, соответствующей колебаниям SO₂ группы, в область 1302 см⁻¹. Подобные изменения подтверждают взаимодействие полимерной матрицы с поверхностью наночастиц серебра, обеспечивающее их стабилизацию.

В УФ-спектрах растворов полученных нанокомпозитов наблюдается характерная полоса плазмонного поглощения с максимумом в области 393-396 нм (рис. 1). Вид спектров поглощения и полуширина максимума свидетельствуют об образовании золей с изолированными наночастицами серебра [8].



Рис. 1. Характерные спектры поглощения растворов нанокомпозитов серебра и полисульфонов: 1- ДААФ-CI-SO₂, водный раствор, C = 10⁻⁴ моль/л; 2 - ДААФ-BF₄-SO₂, спиртовый раствор, C = 1.2 · 10⁻⁴ моль/л

Образование серебряных частиц сферической и эллиптической форм было подтверждено данными SEM микроскопии (рис. 2).



Рис. 2. SEM икрофотографии наначастиц серебра и гистограммы распределения наночастиц по размерам в нанокомпозитах: A) - ДААФ-CI-SO₂; B) - ДААФ-BF₄-SO₂

Гистограммы распределения частиц по размерам, представленные на рисунке 2, содержат только один пик. Это означает, что распределение частиц по размерам мономодальное. Можно заключить, что фосфорсодержащие полисульфоны являютя хорошими стаблизаторами для частиц серебра. Это объясняется сильным взаимодействием между частицами серебра и атомами S и O сульфогрупп. Кроме того, в полисульфонах на основе аминофосфониевых солей также есть сильное взаимодействие между частицами серебра и атомами азота и фосфора, ведущее к хорошей адсорбции цепей полимера на частицы серебра. Это означает, что частицы серебра практически полностью покрываются полимерными цепями, что препятствует их росту и агломерации. Установлено, что в результате образуются наночастицы размером 16 и 18 нм в случае ДААФ-CI-SO₂ и ДААФ-BF₄-SO₂ соответственно.

В настоящее время в связи с распространенностью инфекционных заболеваний и резистентностью микроорганизмов к антибиотикам поиск соединений, обладающих противомикробным действием, является актуальным. Ранее нами было показано (таблица 1) [9], что полисульфоны подавляют рост стафилококка и микрококка в интервале концентраций 7.8-31.2 мкг/мл. Гибель дрожжеподобного грибка *Candida albicans* отмечена при воздействии концентрации 31.2 мкг/мл, *Bacillus subtilis* в интервале концентраций 15.6-31.2 мкг/мл обоих солимеров. Сополимеры в концентрации 62.5 мкг/мл также вызывают гибель *Escherichia coli*.

Известно, что металлическое серебро также обладает бактерицидными свойствами, которые связаны с его медленным окислением и высвобождением ионов серебра в окружающую среду, поэтому представляется перспективным использование препаратов наносеребра как особого класса биоцидных агентов.

Как видно из представленных в таблице 1 данных, нанокомпозиты обладают антибактериальной активностью как в отношении грам-положительных, так и грам-отрицательных микроорганизмов. Более того, следует отметить более высокую бактерицидную активность нанокомпозитов по сравнению с исходными сополимерами.

	МИК, мкг/мл					
культура	ДААФ-BF ₄ -SO ₂	Нанокомпозит ДААФ-BF ₄ -SO ₂	ДААФ-CI-SO ₂	Нанокомпозит ДААФ-CI-SO₂		
<i>Escherichia coli, ATCC</i> 25922	62.5	62.5	62.5	62.5		
Staphylococcus aureus, ATCC 25923	15.6	7.8	7.8	7.8		
<i>Micrococcus luteus, NCIMB</i> 196	15.6	7.8	15.6	7.8		
Staphylococcus epidermidis 33	15.6	3.9	7.8	3.9		
<i>Staphylococcus epidermidis,</i> <i>ATCC</i> 29887	62.5	15.6	62.5	62.5		
Salmonella spp.	125.0	125.0	250	125.0		
Bacillus subtilis, ATCC 6633	62.5	62.5	62.5	31.2		
<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , ATCC 27853	62.5	15.6	31.2	15.6		

Таблица 1. Антимикробная активность полисульфонов и их нанокомпозитов серебра

Таким образом, новые нанокомпозиты обладают значительной бактерицидной активностью и могут рассматриваться в качестве платформы для разработки новых водорастворимых биоцидов и антисептиков.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Пермского края в рамках гранта № 19-43-590019—*p_a*.

Аналитические, спектроскопические и биологические исследования были выполнены с использованием центра коллективного пользования ПФИЦ УрО РАН «Исследование материалов и вещества».

- 1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М.: Химия, 2000. 672 с.
- 2. Благитко Е.М., Бурмистров В.А., Колесников А.П. и др. Серебро в медицине. Новосибирск: Наука-Центр, 2004. 256 с.
- 3. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Успехи химии, 2008, Т. 77. № 3. С. 242-269.
- 4. Кабачник М.И., Медведь Т.Я., Дятлова Н.М., Архипова О.Г. Фосфорорганические комплексоны // Успехи химии, 1968, Т. 37. Вып. 7. С. 1161-1191.
- 5. Архипова О.Г., Кочеткова Т.А., Рудомино М.В., Медведь Т.Я., Кабачник М.И. Влияние аминоалкилфосфиновых кислот на экспериментальное отравление бериллием // ДАН СССР, 1964, Т. 158. № 5. С. 1235-1237.
- Воробьева А.И., Горбунова М.Н., Сатаева Ф.А., Муслухов Р.Р., Колесов С.В., Толстиков А.Г., Монаков Ю.Б. Диаллиламидофосфониевые соли в реакциях радикальной полимеризации // Журн. прикл. химии, 2008, Т.81. Вып. 5. С. 803-807.
- 7. Gorbunova M.N., Vorob'eva A.I. Polysulfones on the base of new diallylaminophosphonium salts // Macromol. Symp., 2010, V. 298. P. 160-166.
- 8. Карпов С.В., Слабко В.В. Оптические и фотофизические свойства фрактально-структурированных золей металлов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. 265 с.
- 9. Горбунова М.Н., Воробьева А.И., Александрова Г.А., Толстиков А.Г. Сополимеры диаллиламинофосфониевых солей с диоксидом серы, проявляющие противомикробное действие. Патент РФ № 2365596 (2009).

АВ INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ МЕЖАТОМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ТИТАН-КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ AB INITIO MODELING OF INTERATOMIC INTERACTION AT THE TITANIUM-CERAMIC INTERFACE: FIRST-PRINCIPLES STUDY

Грубова И.Ю.¹, Сурменева М.А.¹, Сурменев Р.А.¹, Нейтс Э.² Grubova I.Yu., Surmeneva M.A., Surmenev R.A., Neyts E.

¹Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30,

634050, rodeo_88@mail.ru

²Department of Chemistry, PLASMANT Research Group, NANOlab Center of Excellence, University of Antwerp, Universiteitsplein 1, B-2610 Wilrijk-Antwerp, Belgium

Введение. Известно, что керамика на основе гидроксиапатита [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, ГА] занимает лидирующее место среди материалов для получения биосовместимых покрытий на поверхности внутрикостных имплантатов за счёт его близкого химического и кристаллического сходства с естественным минеральным составом костной ткани [1]. В качестве материала-основы для формирований биосовместимых покрытий широко применяются титан (Ti) и сплавы на его основе. Ті имплантаты с ГА покрытием до сих пор остаются одними из самых эффективных для ортопедии и стоматологии и показывают отличную биосовместимость и удовлетворительные механические свойства при кратковременной фиксации имплантата в кости. Однако сформированным на Ti каркасе ГА покрытиям присущи дефекты структуры, такие как большой разброс показателей физических свойств, низкая адгезия покрытия к подложке, низкая прочность на сдвиг, трещины на поверхности границы раздела, которые ограничивают их долговременную стойкость в процессе эксплуатации [2]. Критическим фактором продления срока службы таких металлокерамических медицинских изделий является усиление прочности сцепления между поверхностями ГА покрытия и Ті основы. Обзор литературных данных показал, что анионные и/или катионные замещения в структуре ГА могут повлиять не только на термическую стабильность, поверхностную реактивность, биологические и антибактериальные свойства, но также и на прочность сцепления на границе раздела ГА/Ті. Так как кремний играет важную роль в здоровье соединительной ткани, значительный интерес исследователей в области анионных замещений вызывает изучение ГА, допированного ионами SiO₄. Хотя в настоящее время достигнут существенный прогресс как в экспериментальном, так и в теоретическом изучении физических процессов, объясняющих механизмы замещения, тем не менее, детальное понимание характера влияния замещённой подсистемы на поверхностные и интерфейсные свойства остается актуальной задачей. Таким образом, целью данной работы являлось установление на основе первопринципных методов исследования влияния замещения фосфатных групп анионами кремния в структуре ГА на прочность сцепления на границе раздела аморфного ГА (аГА) и аморфного диоксида титана (aTiO₂).

Метод расчета. Все вычисления проводились в программном пакете VASP-4.6 в рамках функционалов метода обобщённого градиента в параметризации PBE. В качестве базиса был использован метод PAW. Величина энергии обрезания для изучаемых систем интерфейсов была равна 500 эВ. Для всех ионов были использованы следующие конфигурации валентных электронов: 1s¹ для водорода, 3s²3p³ для фосфора, 3s²3p⁶4s² для кальция, 2s²2p⁴ для кислорода, 3s²3p² для кремния и 3d³4s¹ для титана. Интегрирование по зоне Бриллюэна проводилось с использованием сетки k-точек 6 × 6 × 1, полученной по схеме Монхорста-Пака. Атомные структуры в работе были визуализированы с помощью программы VESTA-3.



Рис. 1 Вид сбоку после релаксации моделей состыковки между аТіО₂ и аГА без замещения (а) и с замещением анионами кремния (б). Красные шарики — О, голубые — Са, белые — Н, фиолетовые — Р, оранжевые — Ті

Результаты. На рисунке 1 представлены изучаемые модели интерфейсов после релаксации позиций атомов. Исследование влияния стехиометрии интерфейса на работу адгезии и атомную структуру в межфазной зоне показало, что замещение приводит к существенным изменениям в значениях работы адгезии (таблица 1), а разница в сравнении с данными для чистого аГА, в среднем составляет 30%.

Таблица 1. Рассчитанные значения работы адгезии и интегрального переноса заряда (ИПЗ) для изучаемых моделей

Система	W _{ad} , Дж/м²	ИПЗ, электрон
aГА/aTiO₂	-2,429	-0,467
aSiГA∕aTiO₂	-2,785	-0,346

Увеличение работы адгезии, вероятно, обусловлено образованием новых прочных связей на границе раздела при замещении структуры aГA кремнием (aSiГA). Изображение распределения плотности заряда валентных электронов со значениями величины изоповерхности ±0,005 е/Å³ способствовали пониманию механизма химических связей на границе раздела aSiГA/aTiO₂ и aГA/aTiO₂ (рис. 2). Участки синего и желтого цвета представляют собой накопление и истощение электронов, соответственно. Как видно из рисунка 2, а и б перераспределение заряда валентных электронов в основном происходит на границе раздела двух структур. Видно, что существует истощение заряда вблизи атомов О из пластины aTiO₂ и накопление заряда вблизи Са вдоль направления Са–О. Это указывает на то, что происходит перенос заряда от О к Са, что приводит, в свою очередь, к образованию ковалентной связи между данными атомами. Существует тот же характер переноса заряда между атомами О из групп PO₄ и Ті вдоль направления Ті—О на границах раздела. Таким образом можно заключить, что атомы Ті действуют как акцепторы электронов (кислота Льюиса) по отношению к атомам О из молекул РО₄. Исследование распределения валентных электронов помогло определить образовавшиеся на границе раздела двух структур химические связи и оценить их интенсивность: две ковалентные связи Ti—O (1,90 и 2,22 Å) и три ковалентные связи Ca—O (2,34, 2,44 и 2,46 Å)) для aSiГA/aTiO₂, а также 3 связи Ca—O (2,43 ± 0,07 Å) и одна сильная связь Ti—O (1,83 Å) в случае aГА/aTiO₂. Связь Ti—O является доминирующей и самой интенсивной. Завершающим анализом было определение ИПЗ методом Бейдера (таблица 1). Расчёт ИПЗ показал, что на aSiГA/aTiO₂ интерфейсе aTiO₂ принимает электроны от aГA в количестве равном 0,467 е и 0,346 е для чистого и замещённого аГА, соответственно, т.е поверхность аГА становится более положительно заряженной после взаимодействия за счёт донорства электронов диоксиду титана для обеих моделей интерфейсов.



Рис. 2 Распределение разности зарядовых плотностей для aГA/aTiO₂ (a) и aSiГA/aTiO₂ (б). Белые, красные, сиреневые, фиолетовые, синие и оранжевые шарики соответственно представляют следующие атомы H, O, P, Si, Ca, и Ti.

Выводы. Изучено влияние замещения в структуре aГA фосфатных групп силикат-ионами на химическую связь и адгезию на межфазной границе раздела aГA/aTiO₂. Выявлено, что внедрение биосовместимых силикат-ионов в кристаллическую решетку aГA приводит к росту адгезии на ~ 13% за счёт увеличения количества межфазных связей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для поддержки молодых ученых кандидатов наук МК-330.2020.8.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. House, W.A. The physico-chemical conditions for the precipitation of phosphate with calcium // Environmental Technology. 1999. Vol. 20, № 7. P. 727–733.
- 2. Early failure of hemispheric hydroxyapatite-coated acetabular cups / S. Y. Kim, D. H. Kim, Y. G. Kim [et al.] // Clinical Orthopaedics and Related Research. 2006. Vol. 446. P. 233–238.

МОДИФИКАЦИЯ ЛИПОСОМ КОНЪЮГАТОМ ХИТОЗАНА И ФОЛИЕВОЙ КИСЛОТЫ LIPOSOMES MODIFIED CHITOSAN-FOLIC ACID CONJUGATE

Дубатовка Е.И., Куликовская В.И., Ермолинская А.Л., Игнатович Ж.В., Королева Е.В. Dubatouka K.I., Kulikouskaya V.I., Ermolinskaya A.L., Ignatovich Zh.V., Koroleva E.V. *Республика Беларусь, Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, d_katerina@tut.by*

Липосомы представляют собой замкнутые сферические частицы (везикулы), содержимое которых ограничено бислоем липидов, сходным по строению и свойствам с биологической мембраной [1, 2]. Их получают из природных липидов и поэтому данные частицы нетоксичны, биодеградируемы, не вызывают нежелательных иммунных реакций, а благодаря способности включать в себя и удерживать вещества различной природы, являются перспективными системами доставки лекарственых средств. Несмотря на то, что липосомы недостаточно стабильны в крови и быстро выводятся из кровотока макрофагами, время их жизни можно увеличить, сделав поверхность гидрофильной. Такие модифицированные везикулы могут постепенно накапливаться в тех местах, где кровеносные сосуды имеют дефекты, обладают повышенной проницаемостью или плохо развиты, что обычно характерно для опухолей и окружающих их тканей, а также при инфекционных и воспалительных процессах [1, 3]. Одним из способов гидрофилизации поверхности липосом является использование заряженных полимеров, например, полисахаридов, которые способны образовывать полиэлектролитные комплексы за счет электростатического взаимодействия поликатиона и полианиона в водном растворе. В настоящее время исследуется взаимодействие между липидами, мицеллами и липосомами с противоположно заряженными полисахаридами (пектином, хитозаном, декстраном) и применение таких комплексов в медицине, биологии, химии [4, 5]. Полимерные оболочки должны отвечать ряду требований: обеспечивать стабилизацию липосом, эффективно взаимодействовать с липидной мембраной, обладать биосовместимостью и биодеградируемостью, не вызывать иммунный ответ, а также иметь группы, по которым может быть проведена химическая модификация, необходимая для целевой доставки лекарственных препаратов. Раковые клетки, например, обладают повышенной эксперссией фолатных рецепторов, поэтому в настоящее время разрабатываются носители лекарственных средств, имеющие на поверхности фолиевую кислоту (ФК) [6]. Одним из перспективных полисахаридов, обладающих необходимыми свойствами, является хитозан. Благодаря наличию – NH₂-групп, он способен ковалентно сшиваться с фолиевой кислотой с образованием конъюгата, который в дальнейшем может быть использован в качестве полимерной оболочки для липосом с функцией адресной доставки [7].

Целью данной работы является синтез и характеризация конъюгата хитозана и фолиевой кислоты, а также исследование возможности его использования для модификации липосом.

Конъюгат хитозана (30 кДа, степень деацетилирования ~98 %) и фолиевой кислоты (Хит-ФК) получали карбодиимидным методом [8] с предварительной активацией карбоксильных групп фолиевой кислоты 1-этил-3-(3-диметиламинопропил) карбодиимидом (EDC). Синтезированный конъюгат Хит-ФК очищали от реакционной смеси путем диализа против фосфатного буфера (pH 7,4) и воды и высушивали на лиофильной сушке (Labconco FreeZone 1, США). В процессе синтеза массовое соотношение хитозан:фолиевая кислота составляло 5:1. Содержание фолиевой кислоты в синтезированном конъюгате Хит-ФК определяли спектрофотометрически при λ =275 нм (CM 2203, Solar, Беларусь) по предварительно построенному калибровочному графику. Степень пришивки ФК к хитозану (CR) рассчитывали по формуле:

$$CR = \frac{n_{\Phi K}}{n_{NH_2}} * 100\%.$$

где n_{Фк} — количество фолиевой кислоты в конъюгате, моль;

 n_{NH_2} — моль мономерных звеньев хитозана, содержащих аминогруппы.

В полученном конъюгате CR ФК к хитозану составила ~1 %, что может быть обусловлено как разрушением активированной EDC фолиевой кислоты в кислой среде и кислотным гидролизом образующейся амидной связи, так и стерическими затруднениями, поскольку для ковалентного связывания фолиевая кислота должна быть оринтирована концевой карбоксильной группой по отношению к амино-группе хитозана. Наличие фолиевой кислоты в Хит-ФК также было доказано методом ИК-Фурье спектроскопии (Tensor 37, Bruker, Германия). ИК-спектры немодифицированного хитозана и полученного конъюгата приведены на рисунке 1.

Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис.1 ИК-Фурье спектры хитозана и конъюгата хитозана и фолиевой кислоты

Характеристические пики хитозана наблюдаются при 1644, 1384, 1155 и 1086 см⁻¹, а конъюгата при 1373, 1157 и 1074 см⁻¹, т.е. при образовании Хит-ФК происходит смещение полос в длинноволновую область с увеличением их интенсивности.

Липосомы (Лип) были получены методом гидратации липидной пленки из яичного фосфатидилхолина (Sigma) и холестерина (Acros Organics) в мольном отношении 2:1. Модификацию Лип проводили путем добавления к ним раствора Хит-ФК и инкубации в течение 10 минут (Лип/Хит-ФК). Исходные Хит-ФК, Лип и их комплекс были охарактеризованы по размерам и дзета-потенциалу (ZetasizerNanoZS, Malvern, Великобритания) после образования комплекса и через 2 суток (рисунок 2, таблица 1).



Рис.2 Изменение дзета потенциала (ζ) липосом Лип/Хит-ФК при добавлении конъюгата хитозана и фолиевой кислоты различной концентрации к липосомам

ζ-потенциал липосом определяется отрицательно заряженными фосфатными группами фосфатидилхолина и составляет -31,6 мВ. Для конъюгата, имеющего избыток амино-групп на хитозане, дзета-потенциал имеет значение 34,5 мВ, поэтому при смешении компонентов образование комплекса Лип/Хит-ФК происходит за счет электростатического взаимодействия Лип и конъюгата, приводящее к перезарядке поверхности при увеличении концентрации Хит-ФК. При добавлении 10 мкг конъюгата на 1 мг липосом наблюдали скачок ζ до 15,9 мВ, сопровождающийся агрегацией комплекса и выпадением его в осадок (гидродинамический диаметр составил >2-3 мкм). Через 2 суток дзета-потенциал уменьшился и составил -16,8 мВ, что указывает на наличие в суспензии немодифицированных липосом либо протекание процессов реорганизации. Дальнейшее увеличение концентрации Хит-ФК до концентрации 100 мкг/мг липидов приводило к образованию положительно заряженного стабильного комплекса Лип/Хит-ФК (ζ = 30,4 мВ). Модификация липосом также сопровождалась увеличением гидродинамического диаметра от ~50 до 90 нм после образования комплекса и до ~170 нм через 2 суток (таблица 1).

масса Хит-ФК на 1 мг липидов, мкг	гидродинамический диаметр, нм			
	10 мин	2 сут		
0	51±16	53±12		
1	41±5	55±13		
2	64±22	113±31		
4	71±12	76±8		
10	>2000	>3000		
20	86±17	159±41		
100	90±10	171±54		

Таблица 1. Гидродинамический диаметр липосом и комплексов Лип/Хит-ФК

Таким образом, был синтезирован и охарактеризован конъюгат хитозана и фолиевой кислоты (степень пришивки ФК 1%, дзета-потенциал 34,5 мВ). Определены условия, позволяющие проводить модификацию липосом Хит-ФК с образованием стабильного комплекса, имеющего размеры ~90 нм и значением ζ = 30,4 мВ.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (грант Х20В-001).

- 1. Липосомы в биологических системах/ Г. Грегориадис, А. Аллисон; под ред. Г. Грегориадиса, А. Аллисона. пер. с англ. М. : Медицина, 1983.- 383 с.
- 2. Walde, P. Enzymes inside lipid vesicles: preparation, reactivity and applications / P.Walde, S.Ichikawa // Biomolecular Engineering, 2001, № 18. P.143-177.
- 3. А.К.Сариев, Д.А.Абаимов, Р.Д.Сейфулла. Проблема повышения биодоступности лекарственных средств методами нанофармакологии: фармакокинетика липосомальных препаратов//Экспериментальная и клиническая фармакология, 2010, Т. 73. № 11. С.34-38.
- 4. Antonietti M., Wenzel A. Structure control of polyelectrolyte–lipid complexes by variation of charge density and addition of cholesterol// Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 135, 1998, P.141–147.
- 5. Raviv U., Needleman D. J., Li Y., Miller H. P., Wilson L., & Safinya C. R.. Cationic liposome–microtubule complexes: Pathways to the formation of two-state lipid–protein nanotubes with open or closed ends// Proceedings of the National Academy of Sciences, 102, 2005, P.11167–11172.
- 6. Salazar MD, Ratnam M. The folate receptor: what does it promise in tissue-targeted therapeutics?// Cancer Metastasis Rev, 26, 2007, P.141-152.
- 7. Патент РФ 2642786С2.
- 8. Гидрогелевые наночастицы конъюгата хитозана и фолиевой кислоты с метансульфонатом иматиниба (Hydrogel nanoparticles of chitosan-folic acid conjugate with imatinib methanesulfonate) Химикофармацевтический журнал. Том 52. № 2. С. 22-27. 2018.

ОСТЕОКОНДУКТИВНЫЕ МАТРИКСЫ С МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ ДЛЯ ТКАНЕВОЙ ИНЖЕНЕРИИ OSTEOCONDUCTIVE SCAFFOLDS WITH MAGNET-DRIVEN ELEMENTS FOR TISSUE ENGINEERING

Евдокимов П.В.^{1,2}, Путляев В.И.¹, Тихонова С.А.¹, Гаршев А.В.¹, Филиппов Я.Ю.¹, Щербаков И.М.¹, Дубров В.Э.¹ Evdokimov P.V.^{1,2}, Putlayev V.I.¹, Tikhonova S.A.¹, Garshev A.V.¹, Filippov Ya.Yu.¹, Sherbackov I.M.¹, Dubrov V.E.¹ ¹ Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, valery.putlayev@gmail.com ² Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова

В настоящее время в концепции применения биоматериалов перспективным направлением считается регенеративный подход, в рамках которого акцент делается на замещение биоматериала нативной растущей костью, при этом материалу отводят роль пористой активной среды матрикса, необходимой для построения костной ткани и осуществляющей, главным образом, направляющую функцию [1]. Регенеративный подход требует от современных биоматериалов, прежде всего, ускорения процесса срастания и замены имплантата новой костной тканью и остеостимулирующего действия материала имплантата.

Материалы с целенаправленным откликом на полевое воздействие обычно относят к «умным» или «интеллектуальным» (англ. «smart materials»). Использование таких материалов в регенеративной медицине привлекательно тем, что появляется возможность неинвазивного вмешательства в естественный процесс репарации тканей. В рамках настоящего доклада обозначенная широкая проблема тканевой инженерии рассмотрена со стороны регенерации костной ткани с помощью остеокондуктивных матриксов сложного фазового состава и архитектуры, управляемых электромагнитными полями.

Электрические стимулы известны давно. Стимуляция заживления переломов электрическим током (требует введения электродов и, следовательно, может вызывать электролиз) или внешним электрическим полем (может вызывать электрофорез коллоидных частиц крови) имеет свои плюсы и минусы. В любом случае важность электрополевого стимула не подвергается сомнению. Предложены механизмы воздействия электрического поля, большинство из них включает Ca²⁺-зависимые пути (например, гальванотаксис — деформация скелета клетки в поле. С 1960 г предложено использовать в качестве имплантатов пьезокерамику (рассматривается также поляризованный гидроксиапатит — слабый сегнетоэлектрик), чуть позже пьезополимеры, например, поливинилиденфторид [2,3]. Основная проблема — для поляризации матрикса необходимо механическое воздействие на него, что входит в противоречие с необходимостью иммобилизации имплантата в процессе его интеграции в кость.

В рамках данной работы предложено принципиально новое поколение костных имплантатов, обладающих помимо обычного для такого рода материалов набора свойств: а) достаточной механической прочности, б) остеокондуктивности — способствование прорастанию костной ткани внутрь имплантата за счет особой архитектуры изделия, в) резорбируемости — способностью растворению в среде организма и замещению новой костной тканью, также и новыми качествами, для реализации недостающих в современных материалах стимулов образования, роста и ремоделирования кости: (1) *мультиферроика* - способностью в ответ на магнитное поле индуцировать электрические заряды (поляризоваться); (2) *актуатора* - совершать механические движения (в частности, изменять размеры).

Выбор магнитного поля обусловлен тем, что оно, среди других полевых воздействий, в достаточно широком диапазоне варьирования напряженности поля, наиболее совместимо с нормальной работой организма. Дополнительные электрический и механический стимулы позволят, во-первых, ускорить процесс регенерации костной ткани, во-вторых, представляют собой дополнительный инструмент неинвазивного контроля и управления процессом регенерации. Как мультиферроик имплантат будет способен создавать локальные электрические поля, необходимые для управления/активации работы системы передачи сигналов в организме, основанной на ионах Са/кальмодулине. Как актуатор имплантат может быть использован для высвобождения в

нужный момент любого инкорпорированного физиологически активного препарата (например, морфогенетических костных белков, факторов роста и васкуляризации).

В рамках данного доклада будет рассмотрен традиционный материаловедческий подход, основанный на триаде «состав – структура – свойство» и означающего в данном случае, что химический и фазовый состав имплантата, наделяющие материал комплексом специфических свойств (резорбируемости, откликом на внешнее магнитное поле), требуют для реализации особой микроструктуры (размера зерен, микропор, специального расположения зерен отдельных фаз); в свою очередь, это определяет функциональное поведение имплантата, в частности, способность инициировать и поддерживать остеогенез. Будут охвачены инженерные аспекты придания имплантату специальной макропористой архитектуры (макроструктуры) и предложены варианты структурного дизайна имплантатов в аспекте современных биофизической и биохимической концепции развития и функционирования костной ткани, принимающие во внимание важность ее пьезоэлектрических свойств и электрокинетических явлений в ней.

Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №19-19-00587. Результаты, представленные в работе, получены на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития МГУ имени М.В. Ломоносова.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Porter J.R., Ruckh T.T., Popat K.C. Bone Tissue Engineering: A Review in Bone Biomimetics and Drug Delivery Strategies// *Biotechnol Prog.* 2009, vol. 25, No 6, P.1539.
- 2. Baxter F.R., Bowen C.R., Turner I.G., Dent A.C.E. Electrically Active Bioceramics: A Review of Interfacial Responses // Ann Biomed Eng. 2010, vol. 38, No 6, P.2079.
- 3. Rajabi A.H., Jaffe M., Arinzhen T.L. Piezoelectric materials for tissue regeneration: A review // Acta Biomat. 2015, vol. 24, No 15, P.12.

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕНОСА МИКРООРГАНИЗМОВ В ГЕЛЕВЫХ МИКРОКАПЛЯХ ПРИ ЛАЗЕРНОЙ БИОПЕЧАТИ CHARACTERISTICS OF THE MICROORGANISMS TRANSFER IN GEL MICRO-DROPLETS IN LASER BIOPROPRINTING

Жигарьков В.С., Минаев Н.В., Юсупов В.И. Zhigarkov V.S., Minaev N.V., Yusupov V.I.

Институт фотонных технологий ФНИЦ «Кристалография и фотоника» РАН, Троицк, vzhigarkov@gmail.com

Технология лазерной биопечати крайне актуальна для биомедицинского и биотехнологического применения [1]. В частности, с её помощью возможно быстро и эффективно выделять чистые культуры ранее некультивированных микроорганизмов из природных сообществ с целью получения продуцентов биологически активных веществ (антибиотики, ферменты), создания микробных топливных элементов (быстрый скрининг микробных культур на способность к электрогенезу).

Одним из успешных направлений лазерной биопечати является лазерная инженерия микробных систем [2]. Суть метода сводится к следующему. На донорную стеклянную пластину с тонким полгощающим металлическим слоем нанометровой толщины на основе золота, титана, хрома и т.п. наносится микронный слой гелевого субстрата, котороый содержит эукариотические или прокариотические клетки [3-4]. В результате воздействия сфокусированного импульсного лазерного излучения происходит локальный нагрев поглощающего металиического слоя, приводящий к образованию, быстро расширяющегося кавитационного пузыря и гелевой микроструи. В результате, на приёмные питательные среды (твердые или жидкие) переносится малый объем (сотни пиколитров) вещества с малым числом (единичные клетки и их агломераты) биологических клеток. Однако,

стоит учитывать, что условия, при которых осуществляется перенос, могут быть достаточно жесткими. Так в области лазерного воздействия возникают высокие температуры и давления, приводящие к разрушению металлической пленки и выносу вместе с гелем металлических наночастиц. Кроме того стоит также учитывать динамичекие нагрузки, возникающие при переносе микрокапель, и интенсивность лазерного излучения, проходящего через пленку.



Рис. 1 Схема экспериментальной установки по измерению акустического отклика системы. 1 – иттербиевый волоконный лазер, 2 – гальваносканер, 3 – стеклянная пластинка с металлическим напылением, 4 – кювета с водой, 5 – широкополосный акустический гидрофон на основе ниобата лития, 6 – усилитель акустического сигнала, 7 – осциллограф.

В работе на основе измерений акустического отклика лазерной системы (рис. 1) приведена оценка амлитуд давлений в области лазерного импульсного воздействия в случае разных поглощающих плёнок и при различных длительностях лазерного импульса. Показано, что зависимость амлитуды акустического отклика от энергии лазерного импульса с хорошей точностью является линейной, амплитуды давления при рабочих параметрах лазерной системы могут достигать значений в несколько сотен бар.

По данным электронной микроскопии исследован механизм разрушения плёнки в зависимости от величины лазерного флюенса и наличия гелевого слоя (рис. 2).

Пример полученной экспериментальной зависимости амплитуды акустического отклика системы от энергии лазерных импульсов в зависимости от их длительности (плёнка Ті, толщина 50 нм

Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис. 2 Пример СЭМ — изображений поверхностей титановой плёнки при различных значениях флюенса: а металлическая поверхность без геля, б — в присутствии геля

По оптическому отклику лазерной системы (рис. 3) исследована динамика с наносекундным разрешением процессов разрушения поглощающих металлических плёнок как в присутствии геля, так и без геля. Показано, что наличие геля приводит к повышению порога абляции, однако время, в течение которого завершается процесс структурных изменений материала плёнки, существенно не меняется.

Данные результаты необходимо принять во внимание с целью дальнейшего совершенствования и развития технологии лазерной биопечати.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках исполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части лазерных воздействий, гранта РФФИ 18-29-06056 в части исследования критических параметров при лазерном импульсном воздействии, гранта РНФ 20-14-00286 в части совершенствования технологии инженерии микробных систем и стипендии Президента РФ № СП-2728.2019.4 в части фокусировки оптической системы.



Рис. З Схема эксперимента по измерению оптического отклика лазерной системы. Пример зарегистрированных сигналов и изображения поверхности золотой плёнки в области импульсного лазерного воздействия при значении флюенса 180 мДж/см²: а — СЭМ-изображение, б — топографическая картина поверхности.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Arnold C. B., Serra P., Piqué A. Laser direct-write techniques for printing of complex materials //Mrs Bull. 2007. T. 32. №. 1. C. 23-31.
- 2. Yusupov, V. I., Zhigar'kov, V. S., Churbanova, E. S., Chutko, E. A., Evlashin, S. A., Gorlenko, M. V., ... & Bagratashvili, V. N. (2017). Laser-induced transfer of gel microdroplets for cell printing. Quantum Electronics, 47(12), 1158.
- 3. Duocastella M. et al. Time-resolved imaging of the laser forward transfer of liquids //Journal of applied physics. 2009. T. 106. №. 8. C. 084907.
- Kochetkova, T. V., Zayulina, K. S., Zhigarkov, V. S., Minaev, N. V., Chichkov, B. N., Novikov, A. A., ... & Kublanov, I. V. (2020). Tepidiforma bonchosmolovskayae gen. nov., sp. nov., a moderately thermophilic Chloroflexi bacterium from a Chukotka hot spring (Arctic, Russia), representing a novel class, Tepidiformia, which includes the previously uncultivated lineage OLB14. International Journal of Systematic and Evolutionary Microbiology, 70(2), 1192-1202.

ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ ХИТОЗАНА И КАРРАГИНАНА ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ МОДИФИКАЦИИ НИТИНОЛА

COATINGS BASED ON BIOPOLYMERS CHITOSAN AND K-CARRAGEENAN FOR SURFACE MODIFICATION OF NITINOL

Жуйкова Ю.В.¹, Ахмедова С.А.², Свиридова И.К², Сергеева Н.С.², Варламов В.П.¹ Zhuikova Y.V., Akhmedova S.A., Sviridova I.K., Sergeeva N.S., Varlamov V.P.

¹ Институт биоинженерии, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» PAH, zhuikova.uv@qmail.com

² МНИОИ им. П.А. Герцена - филиал ФГБУ «Национальный Медицинский Исследовательский Центр Радиологии» Минздрава России

Нитинол (NiTi) представляет собой сплав никеля и титана, который обладает уникальными свойствами, такими как сверхэластичность и эффект памяти формы. Такие материалы способны полностью возвращать большие неупругие деформации, проявлять резиноподобное поведение, подобно живым тканям, демпфирующие свойства [1].

Механические характеристики нитинола открывают перспективы для применения изделий на его основе в биомедицине — в области инженерии костной ткани. Основным недостатком нитинола является выделение в окружающие ткани токсичных ионов никеля, которые могут вызывать аллергические реакции, а также являются канцерогенами. Контакт никеля с окружающей средой организма может быть ограничен путем формирования на поверхности нитинола оксидной пленки с помощью различных физико-химических методов.

Образование дополнительного барьера на поверхности, например, с использованием полимерной пленки, в большей степени позволяет уменьшить высвобождение ионов Ni из материала, а также добиться улучшения повышения биологической совместимости, за счет использования компонентов природного происхождения.

Природный полисахарид хитозан имеет в своем составе свободные аминогруппы, обладающие положительным зарядом в кислых условиях, благодаря чему может быть использован в качестве одного из компонентов при формировании плёнки методом послойной сборки [2]. Такие свойства, как биосовместимость, низкая токсичность [3], гемостатическая, антибактериальная, антиоксидантная активность, а также способность к ранозаживлению являются важными при создании материалов медицинского назначения на его основе [4, 5].

Полисахарид каррагинан представляет собой частично сульфатированные звенья галактозы и 3,6ангидрогалактозы. Основной источник каррагинана — красные морские водоросли *Rhodóphyta*. Наличие анионных функциональных групп в структуре молекулы каррагинана позволяет использовать его для создания биоматериалов методом послойной сборки с положительно заряженными группами благодаря электростатическому взаимодействию [6,7].

В данной работе на основе полисахаридов хитозана и каррагинана методом послойной сборки были сформированы тонкие пленки, и изучалась их биосовместимость *in vitro* при нанесении на поверхность нитинола. Методом атомно-силовой микроскопии исследовали изменения в топографии поверхности. Модуль Юнга пленок и величину адгезии изучали с помощью АСМ-спектроскопии. Выявлено, что количество слоев полимерного покрытия не оказывает существенного влияния механические параметры.

Полимерные пленки послойно наносили на поверхность пластин нитинола и исследовали величину шероховатости поверхности, стабильность в воде, краевой угол смачивания с водой для покрытий, состоящих из 4-5 полимерных слоев, а также для однослойных пленок, цитотоксичность. Выявлено, что гидрофобность поверхности нитинола при покрытии ее полимерной пленкой снижалась, тогда как покрытия с каррагинаном в качестве верхнего слоя были более гидрофильными, чем с хитозаном (значения краевого угла 31° и 57°, соответственно), при этом величина краевого угла смачивания для чистого нитинола составило 80°. Шероховатость поверхности образцов также была изучена. Наименьшее значение шероховатости наблюдалось для многослойных пленок (23 нм и 58 нм для многослойных пленок с каррагинаном и хитозаном в качестве верхнего слоя, соответственно), что может быть связано с большим количеством осажденного материала, способствовавшего заполнению шероховатостей исходной поверхности NiTi. Шероховатость нитинола без покрытия составила 123 нм, таким образом, нанесение полимерного покрытия уменьшало неоднородность поверхности пластин.

Изучение цитотоксичности образцов в отношении тест-культуры клеток остеосаркомы человека MG-63 методом MTT теста показало, что все исследуемые образцы не оказывали токсического действия на клетки: индекс токсичности (ИТ) образцов менее 30%. Более того, популяция клеток увеличивалась в течение 72 часов культивирования в присутствии экстракта образца 4 (NiTi + хитозан / каррагинан / хитозан / каррагинан). Прирост популяции клеток при их культивировании в вытяжках составил 102,2 % для образца 4, что в два раза больше, чем для образца NiTi без покрытия. Полученные данные могут свидетельствовать о том, что нанесение на поверхность пластин NiTi полимерного покрытия приводит к снижению токсичности материала. Результаты представлены в таблице 1.

	Состав образцов материалов	Сроки культивирования (часы)				Прирост
зца		24		72		популяции
oopa		Оптическая	ИТ (%)	Оптическая	ИТ	клеток при их
Ŭ		плотность		плотность	(%)	культивирован
٥		р-ра		р-ра формазана		ии в вытяжках
		формазана				(%)
	Отрицательный контроль	0,195±0,006	0,0	0,342±0,020	0,0	75,4
1	NiTi без покрытия	0,176±0,001	9,7	0,266±0,031	22,2	51,1
2	NiTi +Хит	0,187±0,004	4,0	0,337±0,040	1,5	80,2
3	NiTi +Kapp	0,181±0,009	7,2	0,321±0,016	6,1	77,3
4	NiTi +Хитозан/Каррагинан/	0,184±0,000	5,6	0,372±0,067	-8,8	102,2
	Хитозан/Каррагинан					
5	NiTi +Каррагинан/	0,189±0,007	3,0	0,314±0,000	8,2	66,1
	Хитозан/Каррагинан/					
	Хитозан/Каррагинан					
	Положительный контроль	0,041±0,001	79,0	0,042±0,001	87,7	2,4

Таким образом, на основе представленных результатов можно сделать вывод об оптимальном составе полимерного покрытия для пластин на основе нитинола. К-каррагинан, как верхний слой многослойного покрытия, изменял поверхностные характеристики образцов NiTi, делая их более гидрофильными, а в составе многослойной пленки уменьшал шероховатость поверхности. Хитозан, как нижний слой пленки, был более стабильным по сравнению с каррагинановым слоем, а также, предположительно, уменьшал выход ионов никеля из пластин во время исследований цитотоксичности, что увеличивало популяцию жизнеспособных клеток (и, следовательно, цитосовместимость).

- 1. Shayan M., Chun Y. An overview of thin film nitinol endovascular devices // Acta Biomaterialia, 2015, V. 21. P. 20-34.
- 2. Ariga K., Hill J., Ji Q., Layer-by-layer assembly as a versatile bottom-up nanofabrication technique for exploratory research and realistic application // Phys. Chem. Chem. Phys., 2007, V.9. P. 2319-2340.
- 3. Kim I., Seo S., Moon H., Yoo M., Park I., Kim B., Cho C. Chitosan and its derivatives for tissue engineering applications // Biotechnology Advances, 2008, V. 26. P. 1-21.
- 4. Mittal H., Sinha Ray S., Singh Kaith B., Kaur Bhatia J., Sukriti, Sharma J., Alhassan S. Recent progress in the structural modification of chitosan for applications in diversified biomedical fields // European Polymer Journal, 2018, V. 109. P.402-434.
- 5. Anraku M., Gebicki J., Iohara D., Tomida H., Uekama K., Maruyama T., Hirayama F., Otagiri M. Antioxidant activities of chitosans and its derivatives in in vitro and in vivo studies // Carbohydrate Polymers, 2018, V. 199. P. 141-149.
- 6. Temoçin Z. Fabrication of a κ-carrageenan-based electroactive cytochrome c multilayer thin film by an electrostatic layer-by-layer assembly // Bioelectrochemistry, 2019, V. 129. P. 34-41.
- 7. Martins A., Vlcek J., Wigmosta T., Hedayati M., Reynolds M., Popat K., Kipper M. Chitosan/iota-carrageenan and chitosan/pectin polyelectrolyte multilayer scaffolds with antiadhesive and bactericidal properties // Applied Surface Science, 2020, V.502. 144282.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТА И ПОЛИЛАКТИДА С ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ COMPOSITE MATERIALS BASED ON STYRENE-BUTADIENE THERMOELASTOPLAST AND POLYLACTIDE WITH TETRAPHENYLPORPHYRIN

Захаров М.С., Тертышная Ю.В. Zakharov M.S., Ph.D. Tertyshnaya Y.V.

Россия, Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля PAH, yersinia@bk.ru

Порфирины — природные и синтетические тетрапиррольные соединения, формально — производные порфина, макроцикла, образованного четырьмя пиррольными ядрами, соединенными по α-положениям четырьмя метиновыми группами. Природные биологически активные соединения — хлорофилл, гем крови и витамин В12, а также многие ферменты на основе порфиринов железа (цитохромы, каталазы, пероксидазы) обуславливают протекание различных окислительно-восстановительных процессов в живой клетке, такие как перенос кислорода, окисление, трансформация световой энергии в химическую, реакция переноса метильной группы. Природные порфирины являются соединениями и осуществляют важнейшие функции в природных системах, что делает их привлекательными в исследованиях биохимических и биофизических процессов. Они входят в состав гемоглобина, эритрокруорина, миоглобина, ферментов каталазы, пероксидазы, триптофанпирролазы и многочисленной группы цитохромов. Комплексы железопорфиринов с белками обратимо связывают кислород и транспортируют его в системе кровообращения. Цитохромы играют роль переносчиков электронов в окислительно- восстановительных [1].

Известно, что фотосинтез и родственные ему процессы в растениях выполняются магний-содержащими аналогами порфиринов: хлорофиллами и бактериохлорофиллами.



Рис. 1 Природные порфины: гемоглобин и хлорофилл.

Кроме того, производные порфирина являются основой материалов при терапии онкологических заболеваний. Она основана на разрушении опухоли, наступающей после введения фотосенсибилизирующего препарата с последующим облучением выбранного участка светом [2].



Рис. 2 Комплекс железа (III) с тетрафенилпорфирином (FeCITФП) и комплекс меди (II) с тетрафенилпорфирином (СиТФП).

В данной работе в качестве матриц были использованы: термопласт полилактид и бутадиен-стирольный термоэластопласт ДСТ-30-01. Полилактид (ПЛА) — линейный полиэфир, является одним из самых распространенных биоразлагемых термопластов и широко применяется для изготовления как изделий для промышленности, так и для изготовления медицинских изделий и изделий народного потребления. ПЛА подвергается биодеструкции, распадаясь на низкомолекулярные вещества — углекислый газ и воду. Эти продукты распада не токсичны для организма человека, что делает его отличным материалом для применения в медицинских целях и в производстве упаковочных материалов. Из полилактида можно получать пленку, волокно, упаковку для пищевых продуктов, имплантаты для медицины [3-5].

Термоэластопласт ДСТ-30-01 в основном применяется для модификации битумов, предназначенных для дорожного покрытия, модификации пластмасс, для изготовления клеев, ленточного герметика, для изготовления защитных покрытий, однако в настоящий момент исследователи обращаются к ДСТ для создания новых композиционных материалов для других отраслей.

В настоящей работе получены и исследованы композиционные материалы на основе полилактида и комплекса железа (III) тетрафенилпорфирина и бутадиен-стирольного термоэластопласта с комплекс меди (II) с тетрафенилпорфирином (СиТФП). Образцы ПЛА-ТФП и ДСТ-ТФП получали методом полива из раствора. Морфологию полученных образцов изучали методом поляризационной оптической микроскопии. Теплофизические параметры образцов получали методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Физико-механические характеристики полимерных композитов определяли согласно ГОСТу 270-75.



Рис. З Микрофотография образца ДСТ – ТФП с содержанием порфирина 0,05 массовых %.

Согласно рисунку, можно констатировать, что ТФП в матрице ДСТ распределен недостаточно равномерно. Подобный эффект наблюдается и при других изученных концентрациях порфирина (от 0,05 до 0,2 мас.%). В композициях ПЛА – ТФП распределение порфирина равномернее, чем в образцах ДСТ – ТФП. Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис. 4 Микрофотография образца ПЛА – ТФП с содержанием порфирина 0.053 массовых %.

Исследование физико-механических характеристик показало, что с добавлением ТФП в матрицу ДСТ прочность при растяжении несколько уменьшается, но подобное изменение нельзя назвать значительным, и только при содержании 0,2 мас.% ТФП значение прочности уменьшается на 5 МПа, что составляет приблизительно 20% от прочности чистого ДСТ.

Относительное удлинение при разрыве при этом практически не меняется, уменьшение составляет около 1-2%.

При изучении структуры и механических свойств композиционных материалов ПЛА – ТФП методом ДСК показано, что наличие ТФП снижает температуру плавления ПЛА на 1 – 3°С и степень кристалличности на 3 – 4 %, но не оказывает негативного действия на механические характеристики полимерной матрицы: относительное удлинение при разрыве и прочность при растяжении меняются незначительно [6].

Из вышесказанного следует, что образцы композиционного материала на основе полилактида оказался предпочтительнее благодаря равномерному распределению ТФП и стабильности физики-механических характеристик. Возможно, использование другого растворителя для ДСТ – ТФП позволит получить материал с требуемыми свойствами.

- 1. Марри Р., Греннер Д. Биохимия человека /М. «Мир», 1993, Т.1. 384 с.
- 2. Lucky S.S., Soo K.C., Zhang Y. Nanoparticles in photodynamic therapy//Chem Rev., 2015, Vol. 115. P. 1990–2042.
- 3. Тертышная Ю.В., Левина Н.С., Бидей И.А. Рост плесневых грибов на волокнистых и пленочных полимерных материалах//Успехи медицинской микологии, 2018, Т. 19. С. 80-82.
- 4. Тертышная Ю.В., Карпова С.Г., Попов А.А. Влияние водной среды на молекулярную подвижность полилактида//Химическая физика, 2017, Т. 36. № 6. С. 84-91.
- 5. Тертышная Ю.В., Подзорова М.В. Композиционные материалы на основе «зеленых» полимеров: полилактида и поли-3-гидроксибутирата//Журнал прикладной химии, 2018, Т.91. №3. С.377-384
- 6. Тертышная Ю.В., Хватов А.В., Лобанов А.В. Морфологические особенности композитов полилактида и комплекса железа(III) с тетрафенилпорфирином//Химическая физика, 2017, Т. 36. № 9. С. 53-58.

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРУ И КОРРОЗИОННО-ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ FE-MN-SI EFFECT OF THERMOMECHANICAL TREATMENT ON THE STRUCTURE AND CORROSION-ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR OF THE SHAPE MEMORY ALLOY FE-MN-SI

Кадиров П.О., Жукова Ю.С., Дубинский С.М., Шереметьев В.А., Пустов Ю.А., Прокошкин С.Д. Kadirov P.O., Zhukova Y.S., Dubinskiy S.M., Sheremetyev V.A, Pustov Y.A, Prokoshkin S.D. *Россия, НИТУ «МИСиС», Pulat_1993-2009@mail.ru,*

В настоящее время основной тенденцией развития медицинского материаловедения в области травматологии, ортопедии, челюстно-лицевой хирургии, стоматологии, сердечно-сосудистой хирургии и др. Является разработка металлических сплавов нового поколения. Эти материалы наряду с биосовместимостью и высокими физико-механическими свойствами должны обладать способностью стимулировать заживление или регенерацию костной ткани, а затем после выполнения своей функции подвергаться естественной биодеградации. Потребность в разработке таких материалов возникла в связи с тем, что традиционные медицинские сплавы (нержавеющие стали, кобальтовые сплавы, титан и сплавы на его основе, сплавы благородных металлов) не проявляют способность к биодеградации. К тому же, обладая необходимым комплексом механических и физико-химических свойств, в долгосрочной перспективе эксплуатации имплантата они обладают рядом недостатков, ограничивающих в ряде случаев их применение вследствие возможных аллергических реакций, накопления в организме потенциально канцерогенных продуктов коррозии и износа изделий, недостаточной биоактивности, расшатывания имплантата, его усталостного разрушения и др [1-4].

Целью настоящей работы являлось исследование биорезорбируемого сплава медицинского направления Fe-30Mn-5Si (масс. %), проявляющие эффект памяти формы за счет обратимого мартенситного превращения ү↔ε, исследование структуры и механических свойств после различных режимов термомеханической обработки, и электрохимическое поведение в растворе, моделирующем жидкую составляющую костной ткани организма человека.

Слитки Fe-30Mn-5Si выплавлены методом вакуумно-дугового переплава с нерасходуемым вольфрамовым электродом. Для получения качественных слитков необходимо проводить 4-5 переплавов исходных шихтовых материалов, с последующим гомогенизационным отжигом при 900 °C, в течение 60 минут. Сплав Fe-30Mn-5Si был исследован в нескольких режимах: в исходном состоянии после гомогенизационного отжига; после горячей прокатки при 600 и 800°C, со степенью деформации е=0,3 и после холодной прокатки, с постдеформационным отжигом при 500 и 600 °C.

Методами микрорентгеноспектрального и металлографического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, хронопотенциометрии, потенциодинамической вольтамперометрии и механических испытаний изучено влияние термомеханической обработки по различным режимам на структуру, механические свойства, температуру обратимого мартенситного превращения и электрохимическое поведение биорезорбируемого сплава Fe-30Mn-5Si.

В целом можно заключить, что термомеханической обработка положительно влияет на механические свойства, температуру обратимого мартенситного превращения и электрохимическое поведение биорезорбируемого сплава Fe-30Mn-5Si.

- 1. Park, J.; Lakes, R.S. Biomaterials–An introduction, 3rd ed.; Springer: New York, NY, USA. 2007.
- 2. Hendra Hermawan Biodegradable Metals From Concept to Applications Springer, Berlin, Heidelberg, 2012

- Michael Heiden, Emily Walker and Lia Stanciu Magnesium, Iron and Zinc Alloys, the Trifecta of Bioresorbable Orthopaedic and Vascular Implantation - A Review. J Biotechnol Biomater. 2015, Volume 5 • Issue 2 • 1000178
- 4. D. Vojtech, J. Kubasek, J. Capek, et al., Corrosion and mechanical behavior of biodegradable metallic biomaterials, Solid State Phenomena, 2015, pp. 431-434.

БИОКЕРАМИКА В СИСТЕМЕ NA₂O-CAO-SIO₂-P₂O₅ ДЛЯ РЕГЕНЕРАЦИИ КОСТНОЙ ТКАНИ BIOCERAMICS IN THE SYSTEM NA₂O-CAO-SIO₂-P₂O₅FOR BONE TISSUE REGENERATION

Каймонов М.Р.¹, Сафронова Т.В.¹, Тихомирова И.Н.², Шаталова Т.Б.¹ Kaimonov M.R., Safronova T.V., Tikhomirova I.N., Shatalova T.B.

¹ Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, Ленинские горы, д. 1,стр. 73, Москва, 119991, М.R.Kaimonov@yandex.ru

² Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И.Менделеева, Миусская площадь, д. 9, Москва, 125047, tichom ots@mail.ru

Все биоматериалы независимо от места применения и назначения должны соответствовать следующим требованиям: биосовместимостимость, биорезорбируемость/биорезистивность, обладать достаточной прочностью, микропорами и макропорами. Развитие современных технологий побуждает искать новые экономически выгодные подходы получения биоматериалов или совершенстовать традиционные. Так, например, получение материалов в системе Na₂O-CaO-SiO₂-P₂O₅ основано на традиционном охлаждение расплава и зольгель технологии, однако данные подходы экономически затратны и многостадийны. Применение водного раствора силиката натрия Na₂O•nSiO₂ (BPCH) в качестве связующего при создании биосовместимых керамических материалов на основе порошков синтетических фосфатов кальция (ФК) в системе Na₂O-CaO-SiO₂-P₂O₅ позволяет устранить эти недостатки.

Целью работы являлось создание керамических биоматериалов с неорганической полимерной матрицей и кальцийфосфатным наполнителем обжигом образцов, сформованных из высококонцентрированных суспензий гидроксиаппатита, трикальцийфосфата и пирофосфата кальция в водном растворе силиката натрия.

Водный раствор силиката натрия с силикатным модулем n (SiO₂/Na₂O)=2.87 (Na₂O•2.87SiO₂) использовался в качестве связующего и прекурсора неорганической полимерной матрицы. В качестве наполнителя выступали синтетические порошки фосфатов кальция: гидроксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (Ca/P=1.67), трикальцийфосфат Ca₃(PO₄)₂ (Ca/P=1.5), пирофосфат кальция Ca₂P₂O₇ (Ca/P=1). Дополнительно в состав порошковой смеси добавляли карбонат натрия Na₂CO₃ и оксид кальция CaO.

В работе были получены прекерамические полуфабрикаты в форме балочек литьем в силиконовые формы. Фазовый состав образцов после формования, затвердевания и сушки по данным РФА был представлен продуктами взаимодействия CaO и Na₂CO₃ с BPCH и соответствующим ФК (гидроксиапатитом Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, трикальцийфосфатом Ca₃(PO₄)₂ или пирофосфатом кальция Ca₂P₂O₇). Данные РФА позволяют предположить отсутствие реакции между ФК и BPCH на данных стадиях.

Керамические материалы после обжига при 1000°С включали натрий кальциевый силикат Na₆Ca₃Si₆O₁₈ и β-ренанит β-NaCaPO₄. Геометрическая плотность материалов для всех образцов после обжига при 1000°С составила 0.76 – 0.78 г/см³, а прочность на сжатие 2.5 – 3.5 МПа. Установлено, что высококонцентрированные суспензии ФК в водном растворе силиката натрия с дополнительными добавками могут быть использованы для послойного экструзионного формования простых 3х мерных геометрических фигур, и соответственно могут быть применены для создания имплантата заданной архитектуры керамического скелета с использованием экструзионной 3D-печати.

Таким образом, высококонцентрированные суспензии ФК в водном растворе силиката натрия с дополнительными добавками могут быть рекомендованы для получения пористых композиционных биоматериалов с заданным фазовым составом в 4-х компонентной оксидной системе Na₂O-CaO-P₂O₅-SiO₂.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 18-29-11079.

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КОСТНЫХ ИМПЛАНТАТОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПУЧКОВО-КЛАСТЕРНОЙ ТЕХНОЛОГИЕЙ INVESTIGATION OF SURFACE MODIFICATION OF ORTHOPAEDIC TITANIUM IMPLANTS USING CLUSTER BEAM

TECHNOLOGY

Камынина О.К.¹, Сосин Д.В.² Kamynina O.K., Sosin D.V.

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, sci-secretary@ism.ac.ru ² Россия, Национальный Исследовательский Ядерный Университет МИФИ. Обнинский институт атомной энергетики. НИЯУ МИФИ ИАТЭ

Повышение биосовместимости и остеоинтеграции хирургических костных имплантатов и снижение риска повторного хирургического вмешательства имеет первостепенное значение как для улучшения результатов лечения пациентов, так и для снижения связанных с этим финансовых расходов на здравоохранение и социальные расходы [1].

Топография поверхности, как было упомянуто ранее, является одним из ключевых факторов успеха на начальной стадии формирования кости после имплантации. Исследования показали, что шероховатые поверхности имплантатов с нано- и микро-топографией способствуют большему уровню активации клеток, чем гладкие поверхности [2].

Цель данной работы — определение влияния режимов кластерно-пучковой обработки материалов для костных имплантатов на основе титановых сплавов (титан Grade 4, Ti₆AI₇Nb).

Обработка поверхности титановых материалов проводилась кластерами аргона Ar_№⁺, N=1000, 2500 с энергией 10–30 кэВ. Полученный рельеф поверхности исследовался методами сканирующей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии (Femto Scan Online) и оптической профилометрии (SNeox).

Проведены измерения углов смачивания поверхности материалов после пучково-кластерной обработки (доза облучения = 5x10¹⁶ атом/см²). Установлено заметное увеличение гидрофильности поверхности дисков из титана Grade 4 и сплава Ti₆Al₇Nb.

Таблица 1. Сравнение краевых углов смачивания поверхности материалов дистиллированной водой до и после ее
обработки кластерными пучками

Материал	Доза облучения, ат./см ²	Угол смачивания средний до обработки (град)	Угол смачивания средний после обработки (град)	Изменение угла смачивания до/после обработки (град)
Титан Grade 4	5x10 ¹⁶	95.7	82.3	-13.4
Ti ₆ Al ₇ Nb	5x10 ¹⁶	97.4	79.0	-18.4

Проведенные исследования показали, что кластерно-пучковая обработка титановых материалов формирует шероховатость поверхности на наноуровне, которая улучшает смачиваемость поверхности и увеличивает миграцию клеток костной ткани с последующим формированием первичного костного матрикса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования России. Соглашение № 14.579.21.0157. Уникальный идентификатор ПНИ RFMEFI57918X0157.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Staruch R.M.P., Griffin M.F., Butler P.E.M. Nanoscale Surface Modifications of Orthopaedic Implants: State of the Art and Perspectives // Open Orthop J., 2016, no. 10, p. 920-938.
- 2. Kikuchi L., Park J.Y., Victor C, Davies JE. Platelet interactions with calcium-phosphate-coated surfaces // Biomaterials, 2005, no. 26, p. 5285-5295.

ИССЛЕДОВАНИЕ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОСТИ БЕЗНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ TINBTAZR МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

X-RAY CONTRAST STUDY OF A MEDICAL NICKEL-FREE SHAPE MEMORY ALLOY TINBTAZR

Каплан М.А., Конушкин С.В., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Сергиенко К.В., Баикин А.С., Колмакова А.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О.

Kaplan M.A., Konushkin S.V., Sudarchikova M.A., Morozova Ya.A., Novikova D.A., Popova A.D., Sergienko K.V., Baikin A.S., Kolmakova A.A., Kolmakov A.G., Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O.

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

Материалы с памятью формы и сопутствующей сверхэластичностью имеют обширные перспективы использования, в т.ч. в медицине. Но большинство хорошо изученных сплавов из этой категории содержат в себе токсичные элементы, подвергаются коррозионному разрушению в организмеи т.д. [1–7]. Относительно недавно обнаружили, что проявление эффекта памяти и сверхупругости возможно и для сплавов бета-титана с содержанием ниобия и тантала 20-40 % и циркония – до 8 ат. %, т.е. только нетоксичных металлов [8-11].

Для того чтобы имплантируемый материал был рентгеноконтрастным, что необходимо для отслеживания положения и состояния изделия при установке и в процессе эксплуатации, он должен обладать рентгенографической плотностью выше, чем у окружающей ткани-хозяина, и иметь достаточную толщину, чтобы влиять на передачу рентгеновских лучей для создания контраста на изображении [12].

Одним из способов количественного определения этой характеристики поглощения является атомный коэффициент ослабления, который прямо пропорционален линейному коэффициенту ослабления и атомному

номеру абсорбирующего элемента. Линейный коэффициент ослабления характеризует поглощающую способность вещества. Биосовместимые элементы с диапазоном атомных номеров от 22 до 83 и имеющие линейные коэффициенты ослабления в диапазоне от 5,46 до 151,53 см⁻¹ при 50 кэВ должны обеспечивать достаточную рентгеноконтрастность. Предпочтительными металлическими элементами для биосовместимости и рентгеноконтрастности являются титан, цирконий, тантал и платина.

Данная работа была направлена на исследование рентгеноконтрастности безникелевого сплава памяти формы TiNbTaZr медицинского назначения.

Были проведены теоретический расчёт линейного коэффициента ослабления и оценка линейного коэффициента ослабления методом дефектоскопии благодаря получению контрастного изображения согласно ГОСТ 20426-82.

Оборудование для проведения исследования состоит из рентгеновского аппарата, просвечивающего образцы, лежащие на панелях и плоских матричных детекторов (панелей), действие которых основано на преобразовании падающего на них рентгеновского излучения непосредственно в цифровое изображение объекта. Расстояние между верхней и нижней частью 800 мм.

Фокусируясь на проволочке из сплава Ti-Nb-Ta-Zr можно установить, что наиболее близким по контрасту был проволочный эталон из железа с толщиной 0,4 мм и линейным коэффициентом ослабления 15,15 см⁻¹, и проволочный эталон из меди толщиной 0,40 мм и 0,32 мм и линейным коэффициентом ослабления 22,758 см⁻¹.

Исходя из того, что проволочки сплава Ti-Nb-Ta-Zr имеют диаметр от 0,27 до 0,29 мм, а это меньше диаметра проволочных эталонов из меди и железа со схожей контрастностью, можно заключить, что линейный коэффициент ослабления материала Ti-Nb-Ta-Zr схож с медью и равен около 22,758 см⁻¹.

Из полученных данных можно утверждать, что все полученные материалы Ti-Nb-Ta-Zr обладают рентгеноконтрастностью.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00947-20-00.

- 1. Bansiddhi A., Sargeant T.D., Stupp S.I., Dunand D.C., Porous NiTi for bone implants // A review. Acta Biomater., 2008, V. 4. P. 773–782.
- 2. Pelton A.R., Huang G.H., Moine P., Sinclair R., Effects of thermal cycling on microstructure and properties in nitinol // Mater. Sci. Eng., 2012, 532. P. 130–138. DOI: 10.1016/j.msea.2011.10.073.
- 3. Spaggiari A., Castagnetti D., Golinelli N., Dragoni E., Scirè Mammano G., Smart materials: Properties, design and mechatronic applications // Journal of Materials: Design and Applications, 2019, 233. P. 734-762. DOI:10.1177/1464420716673671
- 4. Zhang Y., Zhang Z., Xie Y., Wang S., Qiu Q., Zhou Y., Zeng G., Toxicity of nickel ions and comprehensive analysis of nickel ion-associated gene expression profiles in THP-1 cells // Mol. Med. Rep, 2015, 12. P. 3273-3278. DOI:10.3892/mmr.2015.3878
- 5. Lu X., Bao X., Huang Y., Qu Y., Lu H., Lu Z., Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on gene expression profiles // Biomaterials, 2009, 30. P. 141–148. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.09.011
- Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Bunkin N.F., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Gudkov S.V., Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2018, 29. P. 1-12. DOI: 10.1007/s10856-018-6039-3.

- Nasakina E.O., Sudarchikova M.A., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Sevost'yanov M.A., Ion Release and Surface Characterization of Nanostructured Nitinol during Long-Term Testing // Nanomaterials. 2019, 9. P. 1-24. DOI: 10.3390/nano9111569.
- 8. Petrzhik M., Dynamics of martensitic structure at TiNb-based quenched alloys under heating and loading // Journal of Physics: Conference Series, 2013, 438. P. 1-5. DOI:10.1088/1742-6596/438/1/012020
- Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., et al., Heterogeneous structure and mechanical hardness of biomedical βtype Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr subjected to high-pressure torsion // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 10. P. 235–245. DOI:10.1016/j.jmbbm.2012.02.022
- 10. Dubinskiy S.M., Prokoshkin S.D., Brailovski V., et al., Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-Zr(Ta) alloys and manifestation of the shape-memory effect // Physics of Metals and Metallography, 2011, 112. P. 529-542. DOI:10.1134/S0031918X11050206
- Vajpai S., Sharma B., Ota M., Ameyama K., Effect of cold rolling and heat-treatment on the microstructure and mechanical properties of β-titanium Ti-25Nb-25Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A, 2018, 736. P. 323–328, doi:10.1016/j.msea.2018.09.002
- 12. Navid A.A., Hodge A.M., Nanostructured alpha and beta tantalum formation—Relationship between plasma parameters and microstructure // Materials Science and Engineering A, 2012, Vol. 536. P. 49– 56.

ВЛИЯНИЕ ТЕТРАНИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С ТИОСУЛЬФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ СВОБОДНОРАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ И НА АКТИВНОСТЬ АЛЬДОЗОРЕДУКТАЗЫ В ЭКСПЕРИМЕНТАХ *IN VITRO*

EFFECTS OF TETRA NITROSYL IRON COMPLEX WITH THIOSULFATE LIGANDS ON FREE RADICAL PROCESSES AND ALDOSE REDUCTASE ACTIVITY *IN VITRO*

Капустянская М.А.^{1,2}, Файнгольд И.И.², Полетаева Д.А.², Солдатова Ю.В.², Санина Н.А.^{1,2}, Котельникова Р.А.² Kapustyanskaya M.A.^{1,2}, Faingold I.I.², Poletaeva D.A.², Soldatova Yu.V.², Sanina N.A.^{1,2}, Kotelnikova R.A.² ¹Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, факультет фундаментальной физикохимической инженерии, г.Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, г.Черноголовка, Россия

Сахарный диабет (СД) является одной из актуальных проблем здравоохранения. СД — это хроническое заболевание, которое развивается в результате неспособности организма вырабатывать достаточное количество инсулина (СД 1типа) или эффективно его использовать (СД 2типа), что приводит к повышению уровня глюкозы в крови (гипергликемии) [1]. Количество больных сахарным диабетом увеличивается во всех странах, и, по данным Международной федерации СД, оно уже составляет 463 миллиона человек [2]. Социальная значимость проблемы сахарного диабета определяется тем, что он приводит к ранней инвалидизации и смерти, что обусловлено его поздними сосудистыми осложнениями - нефропатией, ретинопатией, поражением магистральных сосудов сердца, головного мозга, артерий нижних конечностей [3].

Лечение СД 2 типа комплексное, оно включает в себя: применение антиоксидантов и ингибиторов альдозоредуктазы - фермента, патологического полиолового пути обмена глюкозы при СД 2 типа.

Из литературы известно, что при СД 2 типа одним из проявлений нарушений обмена белков в организме является дефицит монооксида азота (NO) [4]. Диабетикам необходимо оптимальное количество NO для восстановления функционирования сердечно-сосудистой и иммунной системы, нормализации передачи сигналов в нервной системе и для противодействия окислительному стрессу. NO, благодаря способности перенаправлять

глюкозу в клетки органов и тканей из крови, участвует в регуляции уровня глюкозы в крови [5]. Терапия с применением NO уменьшает потребность диабетика в сахароснижающих препаратах. Нитрозильные комплексы железа, благодаря своей способности донировать NO в водных растворах и доставлять его к биологическим мишеням многих социально значимых заболеваний, представляют актуальный интерес для разработки потенциальных лекарственных препаратов для NO-терапии СД 2 типа.

В работе исследовали тетранитрозильный комплекс железа с тиосульфатными лигандами - Na₂[Fe₂(S₂O₃)₂(NO)₄]⊕4H₂O (THKЖ), который синтезирован в лаборатории структурной химии ИПХФ РАН [6].

Методом спектрофотометрии оценивали антиоксидантную активность ТНКЖ в образцах головного мозга мышей *in vitro* по содержанию малонового диальдегида (МДА) — одного из конечных продуктов ПОЛ. Так как ТНКЖ является донором NO, то мы исследовали действие газообразного NO на изучаемый процесс. При действии ТНКЖ и NO в диапазоне концентрации 10-100 мкмоль наблюдали снижение концентрации МДА, что свидетельствует об ингибировании ПОЛ в образцах *in vitro*. Максимальное ингибирующее действие на ПОЛ оказывали ТНКЖ и NO в концентрации 10⁻³М. Концентрация МДА снижалась на 70% для ТНКЖ и на 92% для NO. Антирадикальную активность ТНКЖ исследовали методом хемилюминесценции (XЛ) в гомогенате головного мозга мышей *in vitro*. Было показано, что ТНКЖ обладает антирадикальной активностью и эффективно ингибирует процесс образования свободных радикалов *in vitro*.

Влияние ТНКЖ на каталитическую активность альдозоредуктазы определяли спектрофотометрически по изменению поглощения НАДФН при 340 нм в модельной системе гомогената печени мышей [7]. Впервые показано, что ТНКЖ ингибирует каталитическую активность альдозоредуктазы на 15-35% в диапазоне концентраций 100-200 мкмоль.

Комплексное исследование ТНКЖ на интенсивность свободнорадикальных процессов и на активность альдозоредуктазы в экспериментах *in vitro* показали, что ТНКЖ обладает выраженными антиоксидантными свойствами и эффективно ингибирует каталитическую активность альдозоредуктазы.

Поскольку подтверждено положительное влияние ингибиторов AP на течение диабетической нейропатии и невропатии [8], полученные в данной работе результаты, свидетельствуют о перспективности углубленных исследований ТНКЖ с целью создания нового класса эффективных лекарственных препаратов для терапии СД 2 типа и вызванных им осложнений.

Работа выполнена по теме Государственного задания № АААА-А19-119071890015-6

- 1. Балаболкин М.И., Креминская В.М., Возможности лечения сахарного диабета 2 типа на современном этапе // Русский мед. журн., 2002, том 10. №11. С.496-500.
- 2. "IDF Diabetes atlas 9th edition 2019," 2019. [Online]. Available: www.diabetesatlas.org.
- Алгоритмы специализированной медицинской помощи больным сахарным диабетом/ Под редакцией И.И. Дедова, М.В. Шестаковой, А.Ю. Майорова. —9-й выпуск (дополненный). — М.; 2019. DOI: 10.14341/DM221S1
- 4. Honing M.L., Morrison P.J., Banga E.S., Rabelink T.J., Nitric oxide availability in diabetes mellitus //Diabetes Metab Rev., 1998. № 14. P. 241–249.
- 5. Hsueh W.A., Law R.E., Insulin signaling in the arterial wall //Am J Cardiol., 1999. № 84. P. 21–24.
- 6. Санина Н.А., Алдошин С.М., Руднева Т.Н., Головина Н.И., Шилов Г.В., Шульга Ю.М., Мартыненко В.М., Ованесян Н.С., // Координационная Химия, 2005, том. 31. № 5. С. 323–328.
- 7. Motaal A. Abdel et al., Aldose reductase inhibition of a saponin-rich fraction and new furostanol saponin derivatives from Balanites aegyptiaca // Phytomedicine, 2015, vol. 22, № 9. P. 829–836.

8. Giugliano D., Misso L., Acampora R., Tolrestat in the primary prevention of diabetic neuropathy. Diabetes Care, 1995, vol. 18, №4. P.538-541.

ПОЛУЧЕНИЕ ТКАНЕСПЕЦИФИЧЕСКОГО МАТРИКСА ИЗ ДЕЦЕЛЛЮЛЯРИЗОВАННОЙ ПЕЧЕНИ ЧЕЛОВЕКА OBTAINING A TISSUE-SPECIFIC MATRIX FROM A DECELLULARIZED HUMAN LIVER

Кириллова А.Д., Григорьев А.М., Басок Ю.Б., Кирсанова Л.А., Немец Е.А., Шагидулин М.Ю., Севастьянов В.И. Kirillova A.D., Grigoryev A. M., Basok Yu.B., Kirsanova L.A., Nemets E.A., Shagidulin M.Yu., Sevastianov V.I. *Россия, ФГБУ НМИЦ ТИО им. ак. В.И. Шумакова Минздрава России, kirillovaad20@gmail.com*

Разработка клеточно-инженерных конструкций (КИК) органов и тканей представляет собой один из возможных альтернативных трансплантации подходов при лечении терминальных стадий заболеваний различных органов. Использование КИК направлено на замещение функций поврежденных органов и/или стимуляцию процессов их физиологической регенерации [1]. КИК совмещают в себе клетки, матрикс, выполняющий роль трехмерного носителя клеточного материала и каркаса для формирования 3D-тканевых структур, а также факторы роста, стимулирующие процессы адгезии, миграции и дифференцировки клеток. В настоящее время большой интерес вызывает разработка матриксов для КИК из децеллюляризованных тканей и органов [2]. Децеллюляризация представляет собой процесс удаления клеток и генетического материала из ткани с сохранением структурных, биохимических и биомеханических свойств внеклеточного матрикса (ВКМ). Такие матриксы, благодаря сохранению морфологии ткани, способны обеспечить для клеточной компоненты КИК необходимое для жизнедеятельности и функциональной активности микроокружение, близкое к нативному ВКМ. Отсутствие в децеллюляризованной ткани клеток и генного материала, являющихся иммуногенными факторами, позволяет использовать для создания матриксов ксеногенные ткани [3, 4]. При культивировании клеток in vitro для создания условий, близких к физиологическим, как правило, используют биореакторы, которые позволяют улучшить доступ питательных веществ к клеткам и вывод продуктов их жизнедеятельности за счет циркуляции культуральной среды [5].

Целью работы является получение тканеспецифического матрикса из децеллюляризованных мелкодисперсных фрагментов печени человека (ТМ ДПч) и исследование способности ТМ ДПч поддерживать адгезию и пролиферацию HepG2 в проточном биореакторе.

Материалы и методы. Для исследования использовали печень человека с выраженным жировым гепатозом (более 40%), непригодную к трансплантации. Фрагменты печени измельчали вручную механическим способом с помощью скальпеля и ножниц (размер мелкодисперсных фрагментов не более 2 x 2 x 2 мм). Для выбора оптимального протокола децеллюляризации были опробованы различные режимы обработки образцов печени человека. Для химической децеллюляризации применяли растворы поверхностно-активных веществ (додецилсульфат натрия, Triton X-100), для ферментативной децеллюляризации и удаления осточного количества ДНК использовали ДНКазу I типа (New England Biolabs Inc., США). При выделении ДНК из нативной и децеллюляризованной ткани использовали набор DNeasy Blood & Tissue Kit (QIAGEN, Германия), а для измерения остаточного количества ДНК флуоресцентный краситель Picogreen Quant-iT (Invitrogen, США).

Цитотоксичность образцов матрикса исследовали в соответствии с ГОСТ ISO 10993-5-2011 методом прямого контакта ТМ ДПч с культурой фибробластов мыши линии NIH 3T3, полученных из коллекции перевиваемых соматических клеток позвоночных ГУ НИИ вирусологии им. Д. И. Ивановского РАМН (ГУ НИИВ РАМН) [6].
Культура клеток гепатоцеллюлярной карциномы человека HepG2 была получена из лабораторной коллекции клеточных культур отдела биомедицинских технологий ФГБУ «НМИЦ ТИО им. ак. В.И. Шумакова» Минздрава России. Функциональные свойства полученных ТМ ДПч изучали в процессе культивирования КИК, включающей в себя 5 мг ТМ ДПс и 5х10⁵ клеток HepG2, в проточном биореакторе при скорости потока 0,02 мл/мин [5]. Анализ локализации клеток на поверхности ТМ ДПч, а также оценку их жизнеспособности проводили методом прижизненного окрашивания с помощью флуоресцентного красителя LIVE/DEAD (Invitrogen, CША). Морфологию образцов оценивали методами гистологического окрашивания.

Результаты исследования. В децеллюляризованных фрагментах ТМ ДПч наличие клеток не обнаружено. При этом в децеллюляризованных фрагментах печени человека сохранялось менее 1% ДНК по сравнению с нативной печенью. Исследование цитотоксичности *in vitro* методом прямого контакта на фибробластах мыши линии NIH 3T3 не обнаружило проявлений цитотоксического эффекта ТМ ДПч на протяжении всего времени исследования. На рис. 1 представлены микрофотографии срезов фрагментов печени человека с использованием метода гистологического окрашивания гематоксилином и эозином. Видно, что в исходной ткани печени человека (рис. 1А) визуализируется диффузная крупнокапельная жировая дистрофия гепатоцитов, также в препарате мы наблюдали склероз портальных трактов. Образец децеллюляризованной ткани печени (рис. 1Б) характеризуется тонковолокнистой ажурной сетчатой структурой. Отметим, что клетки и клеточные ядра после процесса децеллюляризации мы не обнаружили, при этом сохранялось минимальное количество мелких фрагментов клеточного детрита. На 7 сутки культивирования клеток HepG2 на ТМ ДПч (рис. 1В) мы наблюдали объединение клеток в многочисленные группы, при этом часть клеток формировала мелкие скопления в толще ТМ ДПч. Также мы наблюдали значительное увеличение клеточной массы, что было связано с активной клеточной пролиферацией. На поверхности ТМ ДПч обнаруживались многослойные плотные клеточные пласты, а в толще матрикса наблюдалось образование более крупных, чем на предыдущих сроках культивирования, клеточных скоплений. В клетках определяли мелкозернистую цитоплазму с немногочисленными мелкими вакуолями.



Рис.1 Микрофотографии фрагментов печени человека. А — фрагменты нативной печень человека, ув. x400; Б — фрагменты ТМ ДПч, ув. x200; В — фрагменты ТМ ДПч с клетками HepG2 на 7 сутки культивирования, ув. x200. Окрашивание гематоксилином и эозином.

Заключение. Показана эффективность предложенного протокола децеллюляризации фрагментов донорской печени, позволяющего получить тканеспецифический матрикс, освобожденный от клеток и детрита, с низким содержанием ДНК и сохранением структуры ВКМ. Отсутствие цитотоксичности ТМ ДПч, его способность поддерживать адгезию и пролиферацию тканеспецифических клеток HepG2 свидетельствует о перспективности использования матрикса в тканевой инженерии печени.

Работа выполнена частично при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 18-29-06012).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Немец Е.А., Кирсанова Л.А., Басок Ю.Б., Шагидулин М.Ю., Волкова Е.А., Метельский С.Т., Севастьянов В.И., Особенности технологии децеллюляризации фрагментов печени человека как тканеспецифического мелкодисперсного матрикса для клеточно-инженерной конструкции печени//Вестник трансплантологии и искусственных органов, 2017, том 19. № 4. С. 70-77.
- 2. Rossi E.A., Quintanilha L.F., Nonaka C.K.V., Souza B.S.F., Advances in hepatic tissue bioengineering with decellularized liver bioscaffold//Stem Cells Int, 2019, vol. 2019. P. 13.
- 3. Bilodeau C., Goltsis O., Rogers I.M., Post M., Limitations of recellularized biological scaffolds for human transplantation//J Tissue Eng Regen Med, 2020, vol. 14. № 3. P. 521-538.
- 4. Crapo P.M., Gilbert T.W., Badylak S.F., An overview of tissue and whole organ decellularization processes// Biomaterials, 2011, Vol. 32. № 12. P. 3233–3243.
- 5. Севастьянов В.И., Басок Ю.Б., Григорьев А.М., Кирсанова Л.А., Василец В.Н., Применение технологии тканевой инженерии для формирования хрящевой ткани человека в проточном биореакторе //Вестник трансплантологии и искусственных органов, 2017, том 19. № 3. С.81-92.
- ГОСТ ISO 10993-5-2011 Изделия медицинские. Оценка биологического действия медицинских изделий. Часть 5. Исследования на цитотоксичность: методы in vitro. – М.: Стандартинформ, 2014. – 9 с.

МАТЕРИАЛЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТВЕРДЕНИЯ НА ОСНОВЕ КАЛЬЦИЙ-МАГНИЙ АММОНИЙНЫХ ФОСФАТОВ

LOW-TEMPERATURE HARDENED MATERIALS BASED ON CALCIUM-MAGNESIUM AMMONIUM PHOSPHATES

Кнотько А.В., Хайдарова С.А.

Knotko A.V., Khaydarova S.A.

Россия, МГУ им. М.В.Ломоносова, knotko@inorg.chem.msu.ru

Одним из важнейших направлений современного неорганического материаловедения для биомедицинских применений является разработка материалов на основе фосфатов кальция для замены или лечения поврежденной костной ткани. В случае применений, предъявляющих высокие требования к прочностным характеристикам, широко используются спеченные материалы на основе гидроксилапатита (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, ГАП) или трикальциевого фосфата (Ca₃(PO₄)₂, ТКФ), как наиболее близкие по химическому составу и механическим свойствам к костной ткани и при этом устойчивые при высоких (более 1000°С) температурах спекания. В то же время применение необходимых для спекания высоких температур существенно ограничивает круг используемых материалов.

Целью данной работы является исследование фосфатных материалов (на основе фосфатов Ca, Mg и аммония), твердеющих при низких температурах (на стадии высушивания полученного из водного раствора осадка), включающее уточнение условий синтеза Ca-Mg аммонийных фосфатов (соотношение катионов,

соотношение катионов и фосфата, время выдержки осадка под раствором) и выяснение причин затвердевания материала на их основе при высыхании исходя из микроструктуры и фазового состава.

Образцы готовились сливанием 1М растворов (NH₄)₂HPO₄ и (Ca,Mg)(NO₃)₂ в присутствии в растворе избытка NH3 для создания слабощелочной среды после чего полученные осадки высушивались в течение различного времени (через 3 чача, 1день, 3 суток и через еще несколько суток) на воздухе и исследовались методами РФА, РЭМ и РСМА.

При высушивании образцы осадков твердели до различной (по органолептическим данным) прочности, причем прочность образцов, полученных при избытке гидрофосфата аммония (объемы 1М растворов (NH₄)₂HPO₄ и (Ca,Mg)(NO₃)₂ 20 и 20 мл) оказалась выше. Как показал рентгенофазовый анализ полученных осадков, после выдерживания в течении различного времени под раствором и высушивания, основными образующими их фазами являются апатит (слабозакристаллизованный, с широкими дифракционными пиками) и струвит. При в зависимости от времни старения осадка под раствором меняется соотношение интенсивностей дифракционных пиков фаз апатита и струвита. При изменении соотношения смешиваемых количеств нитратов Са и Mg и гидрофосфата аммония основными присутсвующими в осадке фазами остаются апатит и струвит, но их соотношение также изменяются, причем несколько различным образом.

Наблюдаемые изменения очевидным образом свидетельствуют о протекании при старении осадков под раствором процессов роста и/или растворения сформировавшихся в сильно неравновесных условиях при смешении частиц апатита и струвита. Можно ожидать, что протекание этих процессов приводит и к изменению элементного состава (соотношений Ca/Mg и (Ca+Mg)/P) осадков. Для изучения протекающих при выдерживании осадков под раствором процессов была проведена аппроксимация полученных дифрактограмм на интервале углов 20 от 20 до 27,5°. Выбор интервала углов для анализа обусловлен присутствием на нем слабоперекрывающихся пиков и апатита и струвита. Для последующего анализа были выбраны пики струвита около 20,8° (111) и апатита около 25,9° (002) рис. 1.



Рис. 1. Участок дифрактограммы осадка, выбранный для дальнейшего анализа, после вычитания фона.

По результатам проведенного анализа пиков на выбранном участке были рассмотрены изменения соотношения указанных выше пиков апатита и струвита в зависимости от времени выдержки осадка под раствором (рис.2), а также изменения ширин указанных пиков (рис. 3 и 4).

Из представленных на рис. 2 данных можно сделать вывод закономерном изменении соотношений интенсивностей пиков апатита и струвита от соотношения Ca/Mg в растворе и проявлении некоторой тенденции к росту относительной интенсивности пика апатита, что скорее всего связано с изменением фазового соотношения апатит/струвит в осадке, а не изменением текстурированности образцов, поскольку на дифрактограммах не было заметно значительного изменения интесивностей пиков, свидетельствующих о возможном изменении текстурированности.

Сравнение рисунков 3 и 4 позволяет сделать вывод о большей ширине пика апатита по сравнению со струвитом, что свидетельствует о более неравновесных условиях формирования фазы апатита при осаждении. Также наблюдается закономерное снижение ширины пика апатита при выдерживании осадка под раствором, связанное с рекристаллизацией высокодисперсных частиц этой фазы (рис.3). Изменение ширины пика лучше закристаллизованного струвита при этом незначительно (рис.4).



Рис.2 Изменения соотношения интегральных интенсивностей пиков струвита и апатита: а) осадки, полученные при смешении 20 мл 1М ра-ра (NH₄)₂HPO₄ и 30 мл 1М р-ра Ca,Mg(NO₃)₂; б) осадки, полученные при смешении 20 мл 1М ра-ра (NH₄)₂HPO₄ и 30 или 20 мл р-ра 0,85М Ca(NO₃)₂ +0,15М Mq(NO₃)₂



Рис.3 Изменения ширины пика апатита. а) осадки, полученные при смешении 20 мл 1М ра-ра (NH₄)₂HPO₄ и 30 мл 1М р-ра Са,Mg(NO₃)₂; б) осадки, полученные при смешении 20 мл 1М ра-ра (NH₄)₂HPO₄ и 30 или 20 мл р-ра 0,85М Са(NO₃)₂ +0,15М Mq(NO₃)₂:



Рис. 4 Изменения ширины пика струвита. а) осадки, полученные при смешении 20 мл 1М ра-ра (NH₄)₂HPO₄ и 30 мл 1М р-ра Ca,Mg(NO₃)₂; б) осадки, полученные при смешении 20 мл 1М ра-ра (NH₄)₂HPO₄ и 30 или 20 мл р-ра 0,85М Ca(NO₃)₂ +0,15М Mg(NO₃)₂.

Поскольку и апатит, и струвит могут образовывать твердые растворы, включающие в себя ионы и Ca²⁺, и Mg²⁺, можно ожидать, что рекристаллизация апатита с участием раствора будет приводить к изменению элементного состава осадков. Для выяснения наличия такого изменения был проведен рентгеноспектральных микроанализ тщательно перетертых образцов высохших осадков с усрденением по относительно большим (сотни мкм) участкам. Результаты исследования представлены в табл. 1 и 2.

20 мл 1М р-ра (NH4)2HPO4 на 30 мл ра-ра содержащего Са,Mg(NO3)2										
Время,ч	СОСТАВ									
	Ca 0,85M-Mg0,15M		Ca 0,95M-Mg0,05M		Ca 0,75M-Mg0,25M		Ca 0,5M-Mg0,5M			
	Ca/Mg	(Ca+Mg)/P	Ca/Mg	(Ca+Mg)/P	Ca/Mg	(Ca+Mg)/P	Ca/Mg	(Ca+Mg)/P		
0	1,65	1,27	28,52	1,38	4,61	1,25	1,91	1,18		
3	10,06	1,36	26,88	1,44	4,67	1,33	-	-		
24	8,5	1,41	31,42	1,46	4,97	1,38	1,57	1,21		
72	9,78	1,50	-	-	4,36	1,33	1,56	1,20		
120	7,51	1,38	31,42	1,47	-	-	1,48	1,22		
144	-	-	28,86	1,51	-	-	-	-		

Таблица. 1. Элементный состав осадков по РСМА.

Как можно видеть из представленных данных, при выдерживании осадков под раствором наблюдается рост соотношения (Ca+Mg)/P в течении первых часов с довольно слабым изменением этой величины после 24 ч. такой выдержки. При этом указанное соотношение остается меньшим, чем характерное для стехиометрического апатита (1,6667), что может быть связано как с присутствием в образцах струвита, для которого при стехиометрическом составе это соотношение равно 1, так и с частичным замещением в апатите PO₄³⁻ на HPO₄²⁻. Сопоставляя представленные данные по элементному составу и соотношению интенсивностей дифракционных пиков струвита и апатита, можно предположить что содержание струвита вносит определяющий вклад в соотношение (Ca+Mg)/P только для образца, осажденного с использованием раствора 0,5M Ca(NO₃)₂ + 0,5M Mg(NO₃)₂.

20 мл 1М р-ра (NH4)2HPO4 на20 мл ра-ра содержащего Ca,Mg(NO3)2								
СОСТАВ								
Ca 0,85M-Mg0,15M								
Время,ч	Время,ч Са/Mg (Са+Mg)/Р							
0	8,34	1,72						
3	9,18	1,40						
24	9,63	1,42						
72	9,05	1,42						
240	9,72	1,43						

Таблица 2. Элементный состав осадков по РСМА.

Соотношение Ca/Mg при старении в маточном растворе значительно меняется для случая смешения объемов растворов нитратов и гидрофосфата 20 и 20 мл, и меньше для случая 30 и 20 мл. При этом наблюдается увеличение содержания Ca в осадке, связанное с меньшей растворимостью апатита.

Для подтверждения предположений о возможной микроструктуре полученных осадков, сделанных на основании сравнения ширин дифракционных пиков апатита И струвита, было проведено электронномикроскопическое исследование образцов, которое показало, что образцы, полученные при избытке фосфата характеризуются заметно более плотной (менее пористой) микроструктурой по сравнению с образцами, полученными при сливании 30 мл раствора нитратов и 20 мл раствора гидрофосфата. При этом можно отметить наличие в образцах относительно крупных (нексколько мкм) частиц, находящихся в мелдисперсной (состоящей из наноразмерных частиц) матрице. Исходя из анализа рентгенодифракционных данных, можно предположить, что более крупные частицы относятся к струвиту, а более мелкие — к апатиту. Однако при сопоставлении микрофоторафий одного и того же участка, полученных в отраженных (с химическим контрастом) и вторичных (показывающих главным образом рельеф поверхности образца) электронах, подтверждение данного предположения можно найти только для образца, полученного в условиях избытка фосфата, для которого наблюдается заметно более темная окраска крупных частиц на изображениях во отраженных электронах, что отвечает меньшему среднему атомному номеру в струвите по сравнению с апатитом. Анализ элементного состава частиц и включающей их матрицы (рис. 5) также показывает, что хотя крупные частицы в образце, полученном сливанием растворов в соотношении 30:20 и обогащены магнием в сравнении с матрицей, но содержание Са в них превышает содержание Mg (Ca/Mg = 3 (частица, область 1, Ca/Mg = 11,5 (матрица, область 2), тогда как для образца, полученного сливанием растворов в соотношении 20:20, наблюдается Ca/Mq = 1 (частица, область 1, Са/Мд = 11 (матрица, область 2).



Рис.5 Элементные составы осадков Ca0,85M-Mg0,15M по данным РСМА при соотношениях растворов при сливании а) 30-20; б)20-20, сразу после осаждения.

Измеренные составы относительно крупных частиц и матрицы показывают заметное обогащение кальцием (в сравнении с соотношением в растворе Ca/Mg= 5,67) как упомянутых частиц (которые могут быть отнесены к струвиту по данным РФА, так и апатитовой матрицы, и усредненного состава по всему образцу (табл. 1,2). Это может быть объяснено тем, что при сливании растворов сначала выпадает значительно менее растворимый апатит, обогащенный магнием. Частицы струвита формируются позднее (но до фильтрования осадка), причем их формирование происходит в условиях конкуренции с апатитом за фосфат-ионы (учитывая обогащение выпадающего нестехиометричного апатита фосфором), что и приводит к образованию в условиях избытка фосфата частиц струвита с более высоким содержанием магния.

Анализ изменения микроструктуры осадков в зависимости от времени выдержки их под раствором показывает, для образцов, полученных при соотношении объемов растворов нитратов к гидрофосфату 30:20, после высушивания наблюдается повышение пористости (уменьшение плотности) в течении первых нескольких часов упомянутой выдержки. Это вполне согласуется и информацией о поведении обрацов, полученной при анализе рентгенограмм. Это с большой вероятностью может быть связано с более высокой степенью неравновесности при формировании этих осадков. Сохранение меньшей пористости при большей прочности образцов, полученных при соотношении объемов растворов нитратов к гидрофосфату 20:20, делает такие условия получения более преспективными для получения прочных фосфатных материалов для потенциального использования в качестве костных имплантантов.

Полученные в работе результаты позволяют сделать следующие выводы:

1. Фазовый (соотношение фаз апатита и струвита) и элементный составы, а также микроструктура осадков фосфатов кальция и магния, полученных осаждением из водного раствора в присутствии иона аммония, меняются

при выдержке осадков под раствором. При этом соотношения (Ca+Mg)/P и Ca/Mg в осадках и исходной смеси различны, причем осадки обогащены кальцием.

2. Полученные высушиванием осадков образцы состоят из высокодисперсной апатитной матрицы и крупных частиц со структурой струвита, но значительным содержанием кальция.

3. Для получения в результате высушивания осадков более прочного материала необходимо использование при осаждении избытка гидрофосфата аммония в растворе.

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРОВОЛОКИ БЕЗНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ TINBTAZR МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ DEVELOPMENT OF HEAT TREATMENT TECHNOLOGY TO IMPROVE THE MECHANICAL PROPERTIES OF A MEDICAL NICKEL-FREE SHAPE MEMORY ALLOY TINBTAZR

Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Каплан М.А., Баикин А.С., Колмакова А.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О.

Konushkin S.V., Sergienko K.V., Sudarchikova M.A., Morozova Ya.A., Novikova D.A., Popova A.D., Kaplan M.A.,

Baikin A.S., Kolmakova A.A., Kolmakov A.G., Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O.

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

Безникелевые титановые сплавы памяти формы являются перспективной альтернативой сплавам системы NiTi, которые ценятся за сверхупругость, низкое значение модуля Юнга, запаздывающую реакцию на внешнее воздействие и способность воспроизводить ранее заданную, а потом измененную, форму в необходимых эксплутатационных условиях [1–2]. Необходимость замены этого сплава вызвана рядом его существенных недостатков — от сложности обработки и получения строго необходимого состава до сомнительного уровня биосовместимости и стойкости к действию агрессивных, особенно физиологических сред [3-8]. Поэтому открытие тех же уникальных механических свойств у титановых сплавов без никеля является очень многообещающим [9-11]. К нетоксичным легирующим элементам, способствующим получению таких сплавов, относятся ниобий, цирконий, тантал и др. выступая бета-стабилизатором и/или препятствуя образованию атермической ω-фазы.

Для проявления желательных свойств необходимо не только подобрать состав, но и технологию производства, одно из главных мест в которой занимает термическая обработка, как промежуточная на стадии деформирования, так и конечная. Последняя влияет как на состояние поверхности образца (снимает наклеп, меняет химический состав, способствуя образованию окисных пленок), так и на его объем (меняя плотность дислокаций и способствуя определенным фазовым переходам, возможность которых и определяет наличие у сплава уникальных свойств) [12-13].

Данная работа была направлена на исследование взаимосвязи конечной термической обработки и механических характеристик проволоки безникелевого сплава памяти формы TiNbTaZr медицинского назначения.

Исследовали составы Ti-30Nb-13Ta-5Zr, Ti-30Nb-10Ta-5Zr, Ti-20Nb-13Ta-5Zr, Ti-25Nb-13Ta-5Zr, Ti-25Nb-10Ta-5Zr, Ti-20Nb-10Ta-5Zr. После волочения для повышения механических свойств, проволоку из выбранных сплавов подвергали ряду последеформационых отжигов при температуре в 600, 700 и 800°C в течении 20 минут, 1 и 3 часов в вакууме в камерной электропечи сопротивления СШВЗ-1.2,5/25-ИЗ (Мос3ЭТО, Москва, Россия). Были определены δ — относительное удлинение при разрыве, от — предел текучести физический, ов — предел прочности (временное сопротивление) и Е — Модуль Юнга на универсальной испытательной машине INSTRON 3382. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводилась с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0. Погрешность измерений испытательной машины составляет менее 1%. На одну экспериментальную точку испытывали по 5 образцов.

Отжиги в течение 20 минут достаточно слабо (в абсолютных значениях) повлияли на механические свойства проволоки из выбранных сплавов. Поэтому было принято решение увеличить длительность отжига при 800°С до 1 часа. Образцы из проволоки состава Ti-30Nb-13Ta-5Zr (ат.%) испытать не удалось ввиду чрезвычайной хрупкости после отжига.

Далее образцы проволоки отжигались при температуре 800°С в течении 3 часов исходя из предположения, что, возможно, 1 часа для высоколегированных тугоплавкими металлами, сплавов недостаточно для снятия последеформационного наклепа и начала рекристаллизации. Механические свойства увеличились, только у сплава состава Ti-20Nb-10Ta-5Zr (ат.%), образцы из оставшихся сплавов не удалось испытать из-за их хрупкости.

Для предотвращения рекристаллизации образцы проволоки из сплавов отжигали при температуре 700 °С в течении 3 ч. В результате отжига образцы из сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr (ат.%) увеличивают свою прочность и пластичность по сравнению со свойствами после волочения, свойства остальных либо мало изменяются, либо ухудшаются.

То есть, значительный положительный эффект отжиг оказал только на проволоку из сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr (ат.%). Для всех остальных составов отжиг привел к увеличению предела текучести и предела прочности, но ухудшил пластичность. С увеличением количества легирующих элементов уменьшается пластичность образцов после отжига. Хрупкость остальных составов может быть связана с избыточно высоким легированием и, соответственно, высокими искажениями кристаллической решетки, снятием наклепа и быстрого роста рекристаллизованных зерен, первоначально вытянутых вдоль направления прокатки, которые обеспечивали исходный уровень прочности и пластичности проволоки.

Таким образом, Ti-20Nb-10Ta-5Zr был выбран в качестве оптимального состава сплава, поскольку для него упругость и пластичность, а в результате и обработываемость оказались наиболее высокими.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00947-20-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Pelton A.R., Huang G.H., Moine P., Sinclair R., Effects of thermal cycling on microstructure and properties in nitinol // Mater. Sci. Eng., 2012, 532. P. 130–138. DOI: 10.1016/j.msea.2011.10.073.
- Spaggiari A., Castagnetti D., Golinelli N., Dragoni E., Scirè Mammano G., Smart materials: Properties, design and mechatronic applications // Journal of Materials: Design and Applications, 2019, 233. P. 734-762. DOI:10.1177/1464420716673671
- 3. Chaudhari R., Vora J.J., Patel V., de Lacalle L.L.N., Parikh D.M., Surface analysis of wire-electrical-dischargemachining-processed shape-memory alloys // Materials, 2020, 13. P. 1-3. DOI: 10.3390/ma13030530
- 4. Chaudhari R., Vora J.J., Mani Prabu S.S., Palani I.A., Patel V.K., Parikh D.M., de Lacalle L.N.L., Multi-response optimization of WEDM process parameters for machining of superelastic nitinol shape-memory alloy using a heat-transfer search algorithm // Materials, 2019, 12. P. 1-22. DOI: 10.3390/ma120812770
- 5. Zhang Y., Zhang Z., Xie Y., Wang S., Qiu Q., Zhou Y., Zeng G., Toxicity of nickel ions and comprehensive analysis of nickel ion-associated gene expression profiles in THP-1 cells // Mol. Med. Rep, 2015, 12. P. 3273-3278. DOI:10.3892/mmr.2015.3878
- 6. Lu X., Bao X., Huang Y., Qu Y., Lu H., Lu Z., Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on gene expression profiles // Biomaterials, 2009, 30. P. 141–148. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.09.011

- Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Bunkin N.F., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Gudkov S.V., Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2018, 29. P. 1-12. DOI: 10.1007/s10856-018-6039-3.
- 8. Nasakina E.O., Sudarchikova M.A., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Sevost'yanov M.A., Ion Release and Surface Characterization of Nanostructured Nitinol during Long-Term Testing // Nanomaterials. 2019, 9. P. 1-24. DOI: 10.3390/nano9111569.
- 9. Petrzhik M., Dynamics of martensitic structure at TiNb-based quenched alloys under heating and loading // Journal of Physics: Conference Series, 2013, 438. P. 1-5. DOI:10.1088/1742-6596/438/1/012020
- Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., et al., Heterogeneous structure and mechanical hardness of biomedical βtype Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr subjected to high-pressure torsion // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 10. P. 235–245. DOI:10.1016/j.jmbbm.2012.02.022
- 11. Dubinskiy S.M., Prokoshkin S.D., Brailovski V., et al., Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-Zr(Ta) alloys and manifestation of the shape-memory effect // Physics of Metals and Metallography, 2011, 112. P. 529-542. DOI:10.1134/S0031918X11050206
- 12. Narayanan G.H., Archbold T.F., Decomposition of the metastable beta phase in the all-beta alloy Ti-13V-11Cr-3Al // Met. Mater. Trans., A 1970, 1. P. 2281–2290, doi:10.1007/bf02643446
- Vajpai S., Sharma B., Ota M., Ameyama K., Effect of cold rolling and heat-treatment on the microstructure and mechanical properties of β-titanium Ti-25Nb-25Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A, 2018, 736. P. 323–328, doi:10.1016/j.msea.2018.09.002

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ 2-НИТРОКСИСУКЦИНАТА 2-ЭТИЛ-3-ГИДРОКСИ-6-МЕТИЛПИРИДИНА *IN VITRO* STUDY OF THE INFLUENCE OF REDUCING AGENTS OF VARIOUS NATURE ON THE 2-ETHYL-3-HYDROXY-6-METHYLPYRIDINIUM 2-NITROXYSUCCINATE REACTIVITY *IN VITRO*

Кормухина А.Ю.¹, Покидова О.В.², Психа Б.Л.², Котельников А.И.^{1,2} Kormukhina A.U., Pokidova O.V., Psikha B.L., Kotelnikov A.I.

¹ Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Факультет фундаментальной физико-

химической инженерии, alex.kormukhina2015@yandex.ru

² Россия, Институт проблем химической физики РАН, pov@icp.ac.ru

На протяжении многих лет для лечения сердечно-сосудистых заболеваний в клинической практике успешно используются препараты, являющиеся экзогенными донорами NO. Применяемые на данный момент лекарственные средства обладают рядом существенных недостатков. В связи с этим разработка и дальнейшее исследование эффективных вазодилатирующих препаратов-доноров монооксида азота (NO) являются актуальными направлениями современной фармакологии, биохимии и медицины.

В Институте проблем химической физики РАН было синтезировано оригинальное полифункциональное соединение - 2-нитроксисукцинат 3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридина (далее соединение 1) [1], сочетающее в себе свойства органического нитрата с антиоксидантным действием [2] и являющееся перспективным соединением для комплексного лечения сердечно-сосудистых заболеваний. Структура соединения приведена на рис. 1.

Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис.1 Структурная формула соединения 1

Актуальным направлением, во многом определяющим дальнейшее применение соединения **1** в качестве лекарственного препарата, является изучение процессов его биотрансформации в присутствии биологических субстратов *in vitro* и *in vivo*. Исследование его нитрит-генерирующей способности в модельных системах с восстановителями различной природы позволит оценить вазодилататорные свойства данного препарата.

Согласно литературным данным, в процессе биотрансформации органических нитратов основную роль играют тиолы. Среди них стоит отметить цистеин (Cys), который входит в состав активных каталитических центров различных ферментов, участвующих в биохимическом превращении органических нитратов [3,4]. Известно, что на первой стадии данного процесса образуются тионитраты [5]. В дальнейшем из тионитратов образуется нитритионы (NO_2^-):

$$RO-NO_2 + R'SH \longrightarrow ROH + R'S-NO_2$$
(1)

$$R'S-NO_2 + R'S \xrightarrow{k_2} NO_2 + R'S-SR', \qquad (2)$$

гдеRO-NO₂ – органическийнитрат, R'SH – Cys, R'S-NO₂-тионитратцистеина.

При этом, в литературе установлена корреляция между нитрит-генерирующей активностью и NOдонорными свойствами органических нитратов [6]. Таким образом, по скорости образования NO_2^- в системе органический нитрат-восстановитель можно судить об их эффективности в качестве вазодилататорных препаратов.

В практике широко используется реакция Грисса для количественного определения содержания NO_2^- в растворе. Метод основан на определении оптической плотности (пропорциональной концентрации NO_2^-) анилинового азокрасителя, образующегося в ходе реакции NO_2^- с сульфаниламидом и N-(1-нафтил)этилендиамином. Методика эксперимента подробно описана в литературе [7].

Прежде всего, с помощью реакции Грисса была проанализирована реакционная способность соединения **1** в присутствии восстановителей различной природы: с цистеином (Cys), Аскорбатом натрия, глутатионом (GSH) и сульфатом железа (II). Показано, что наибольшая скорость накопления NO_2^- происходит в системе с Cys (0,4 мкм/мин), наименьшая — с GSH (0,03 мкм/мин). Аскорбат натрия является в 10 раз более эффективным восстановителем (0.3 мкм·мин⁻¹), чем GSH, но уступает по активности Cys. В то же время кинетическая кривая накопления нитрит-ионов в реакции соединения **1** с сульфатом железа (II), имеет колоколообразный характер(рис. 2b), в отличие от линейной зависимости (рис. 2a), наблюдаемой ранее, а наибольшая концентрация нитритов образуется за первые 10 минут.

371



Рис.2 Кинетическая зависимость накопления нитрит-ионов при взаимодействии соединения **1** с Cys, аскорбатом натрия, GSH (a) и FeSO₄ (b). Точки — экспериментальные данные. Условия реакции: исходная концентрация соединения **1** - 3·10³ M Cys, аскорбата натрия, GSH, сульфата железа (II) - 10² M, температура 23 °C, растворитель — 0.05 M фосфатный буфер, pH 7.0 (a) и Трис-HCI буфер, pH 7.0 (b)

Из полученных данных следует, что реакция восстановления соединения **1** до нитрит-ионов осуществляется наиболее эффективно в присутствии Cys (рис. 2а). Далее была исследована зависимость количества выделившихся ^{NO₂} в реакции соединения **1** с Cys от pH среды. Реакцию проводили при разных значениях pH: 5,9; 7,0; 7,9. Установлено, что при увеличении pH раствора до 7,9 скорость накопления ^{NO₂} увеличивается в 2 раза по сравнению с нейтральной средой. При уменьшении pH до 5,9 скорость падает в 3 раза.

Полученные данные указывают на то, что в процессе биотрансформации соединения **1**, образующийся на первой стадии тионитрат (1) восстанавливается именно тиолат-анионами (RS⁻), которые, как известно [8], в водном растворе находится в равновесии с протонированной формой Cys:

$$\underset{\mathsf{R}'\mathsf{SH}}{\overset{K}{\longleftarrow}} \overset{K}{\underset{\mathsf{R}'\mathsf{S}^{-} + \mathsf{H}^{+}}{}}$$
(3)

С помощью метода кинетического моделирования были определены константы скорости реакций k_1 и k_2 в уравнении (1)-(2) по зависимости концентрации NO₂⁻ от времени в серии опытов с разными исходными концентрациями соединения **1** (таблица 1) и фиксированной концентрацией Суѕ (5·10⁻³ M).

Nº	[соединение 1]₀·10 ⁴	<i>k</i> ₁ ·10 ² моль ⁻¹ ·л·с ⁻¹	<i>k</i> ₂ ·10 ² моль ⁻¹ ·л·с ⁻¹		
п/п	моль/л				
1	3	8.3	2.0		
2	9	12.4	1.4		
3	30	8.3	2.9		

Таблица 1. Значения констант скорости k₁, k₂ в механизме взаимодействия Cys с соединением **1**

На основании приведённых данных можно сделать вывод, что наибольшая скорость накопления нитритионов происходит в системе соединение **1**- Cys.Причём на первом этапе реакции образуется тионитрат цистеина с *k*=(9.7±2) ·10⁻² M⁻¹·C⁻¹, который далее восстанавливается до нитритов с *k*=(2.1±1.5) ·10⁻² M⁻¹·C⁻¹. Из этого следует, что лимитирующей является реакция восстановления тионитрата цистеина (2).

Таким образом, полученные результаты позволяют рекомендовать соединение **1** для дальнейшего исследования в качестве потенциального лекарственного препарата при лечении заболеваний сердечнососудистой системы. Работа выполнена по теме Государственного задания, № гос. регистрации № АААА-А19-119071890015-6.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Fedorov B.S., Fadeev M.A., Varfolomeev V.N., Retskij M.I., Bliznetsova G.N., Neborak E.V., RU Patent 2394815 C2, 2010.
- 2. Неганова М.Е., Клочкова С.Г., Шевцова Е.Ф., Богатыренко Т.Н., Мищенко Д.В., Антиоксидантные свойства фармацевтической субстанции гипокард -потенциального лекарственного средства при ишемической болезни //БЭБиМ, 2018, том 166. № 7. С.53-57.
- 3. Page N. A., Fung H. L., Organic Nitrate Metabolism and Action: Toward a Unifying Hypothesis and the Future—A Dedication to Professor Leslie Z. Benet //J Pharm Sci., 2013, volume 102. P.3070.
- 4. Tsou P. S., Page N.A., Lee S.G., Fung S.M., Keung W.M., Fung H.L., Differential metabolism of organic nitrates by aldehyde dehydrogenase 1a1 and 2: substrate selectivity, enzyme inactivation, and active cysteine sites //AAPS J, 2011, volume 13. P.548.
- 5. Feelisch M., The Biochemical Pathways of Nitric Oxide Formation from Nitrovasodilators: Appropriate Choice of Exogenous NO Donors and Aspects of Preparation and Handling of Aqueous NO Solutions //J. Cardiovasc. Pharmacol, 1991, volume 17. № Supplement 3. P.S25–S33.
- 6. Yeates R.A., Laufen H., Leitold M., The reaction between organic nitrates and sulfhydryl compounds. A possible model system for the activation of organic nitrates //Mol. Pharmacol, 1985, volume 28. P. 555-559.
- 7. Покидова О.В., Батова Е.В., Садков А.П., Еремеев А.Б., Федоров Б.С., Котельников А.И., Реакционная способность 2-нитроксисукцинат 3-окси-6-метил-2-этилпиридина и препаратов сравнения в модельных NO-генерирующих системах //Доклады Академии наук, 2019, том 486. №4. С.437-440.
- 8. Мусил Я., Новакова О., Кунц К., Современная биохимия в схемах //М.: Мир, 1981, С.216.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОСТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ФОСФАТ КАЛЬЦИЯ- ФОСФАТ МАГНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ КАТИОНОВ СЕРЕБРА И ЦИНКА

RESEARCH OF PROPERTIES OF THE BONE CEMENTS BASED ON THE CALCIUM PHOSPHATE-MAGNESIUM PHOSPHATE SYSTEM WITH ADDITION OF SILVER AND ZINC CATION

Крохичева П.А.¹а, Гольдберг М.А¹., Баикин А.С.¹, Хайрутдинова Д.Р.¹, Антонова О.С.¹, Леонов А.В.², Ахмедова С.А.³, Сергеева Н.С.³, Баринов С.М.¹, Комлев В.С.¹

Krokhicheva P.A.^{1a}, Goldberg M.A.¹, Baikin A.S.¹, Khayrutdinova D.R.¹, Antonova O.S¹, Leonov A.V.², Akhmedova S.A.³, Sergeeva N.S.³, Barinov S.M.¹, Komlev V.S.¹

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. A.A. Байкова Российской академии наук, Москва, Российская Федерация, apolinariakroh@qmail.com

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова»

³Московский научно-исследовательский онкологический институт имени П. А. Герцена

В последнее время в науке о материалах пристальное внимание уделяется биоматериалам на основе Магния. Положительный эффект от использования магния в качестве компонента в биокерамике, композиционных материалах и катион-замещенных кальций-магниевых фосфатных костных цементах (КМФЦ) был отмечен авторами [1]. Нами было отмечено, что модифицирование кальций-фосфатных цементов (КФЦ) магнием, позволило обеспечить высокую прочность, оптимальное время схватывания, отсутствие цитотоксичности и повышение матриксных свойств поверхности [2]. Одной из важных современных задач в

Секция II: Биоматериалы и технологии

разработке новых костных цементов является повышение антибактериальных свойств материала и обеспечение пролонгированного выделения антибиотика для достижения максимального антибактериального эффекта. Альтернативный подход в создании таких цементов направлен на допирование КФЦ и МФЦ катионами с антимикробными свойствами. Ожидается, что костные цементы, содержащие как Mg, так и Ca, продемонстрируют хорошую биосовместимость, способность к полной резорбции в организме и биологическую активность в отношении образования костного матрикса во время остеогенеза, а введение катионов серебра и цинка будет способствовать увеличению антибактериальных свойств цементов в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий.

В данной работе был произведён синтез порошков катион-замещённых (Ag⁺ и Zn²⁺) цементов на основе кальций-магниевых фосфатов с соотношением (Ca+Mg)/P=2 с содержанием магния 40 мол.% и (Ca+Mg)/P=1,67 с содержанием 60 мол.% Mg. Синтез производился методом соосаждения из водного раствора солей по реакции 1-2. Катионы вводили в раствор в виде растворов нитратов соединений Zn(NO₃)₂ и AgNO₃ в количестве 0,5 и 1масс.%.

 $(10-10x)Ca(NO_3)_2+10xMg(NO_3)_2+8NH_4OH+6(NH_4)_2HPO_4= Ca_{(10-10x)}Mg_{10x}(PO4)_6(OH)_2+20NH_4NO_3+6H_2O$ (1) 4(1-x)Ca(NO_3)_2 + 4xMg(NO_3)_2 + 4(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH = Ca_{(4-4x)}Mg_{4x}O(PO_4)_2 + 16 NH_4NO_3 + 6 H_2O,(2)

где х=0.4; 0.6.

Согласно данным рентгенофазового анализа в цементных порошках после синтеза и термообработки при 1150 °C в качестве основных фаз формировались магний-замещенная витлокитовая фаза (Ca_{2.589}Mg_{0.411}PO₄ – JCPDS 87- 1582), станфелдит (Mg₃Ca₃(PO₄)₄ JCPDS 73-1182 –сложный фосфат кальция и магния моноклинной модификации обогащенный магнием) и магний, не вошедший в данные фазы, кристаллизовался в виде оксида. Проведён химический анализ Были проведены механические испытания методом сжатия, максимальная прочность достигалась на цинк-замещённых цементных образцах и составила около 43,3 МПа, было определенно среднее время схватывания цементов с затворяющей жидкостью (10-15 мин), проведены исследования растворимости цементных материалов в модельных жидкостях (Simulated body fluid SBF, Dulbecco's phosphate-buffered saline DPBS). Исследования in vitro на модельных клетках человека MG63 выявили отсутствие резкой цитотоксичности катион-замещенных цементов. Были проведены исследования способности катион-замещённых цементов.



Pиc.1 Зоны ингибирования роста бактерии линии Escherichia coli на цементных образцах системы (Ca+Mg)/P=2 с добавлением антибактериальных катионов цинка и серебра.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 18-33-20170-мол-а-вед «Костные цементы на основе фосфатов кальция и магния с антибактериальными свойствами: введение антибиотика и катионные замещения».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Mestres G., Ginebra M. P. Novel magnesium phosphate cements with high early strength and antibacterial properties //Acta biomaterialia. 2011. T. 7. №. 4. P. 1853-1861.
- 2. Goldberg M. A. et al. Insitu magnesium calcium phosphate cements formation: From one pot powders precursors synthesis to in vitro investigations //Bioactive Materials. 2020. T. 5. №. 3. P. 644-658.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ ЦЕМЕНТЫ С ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

Кульпина С.О.², Фадеева И.В.¹, Фомин А.С.¹, Баринов С.М.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет» +7(905)5440096; E-mail: k.sima99@yandex.ru

Кальцийфосфатные цементы (КФЦ) известны с 80-х годов прошлого столетия и нашли применение в медицине благодаря ряду преимуществ, по сравнению с другими материалами. Так, КФЦ обладают хорошей биосовместимостью с костной тканью, хорошей формуемостью, что позволяет заполнять костные дефекты любой формы, удобством применения в процессе операций. Однако, серьезным недостатком КФЦ является их хрупкость и недеформируемость, что не позволяет использовать их для лечения нагруженных частей скелета. Для устранения этого недостатка используют композиционные материалы на основе КФЦ с полимерами. Одним из

полимеров, широко использующихся в медицине, является поливинидпирролидон (ПВП), который ранее использовали в качестве заменителя плазмы крови. ПВП хорошо растворим в воде, что облегчает его введение в цементную массу. Целью настоящего исследования является разработка состава композиционных брушитовых цементов, содержащих ПВП, изучение их физико-химических и механических свойств.

Брушитовые цементы (БЦ) быстро резорбируются в организме, их основной кристаллохимической фазой в результате твердения является брушит (ДКФД, . Брушитовые кальцийфосфатные цементы образуются в результате взаимодействия трикальцийфосфата с монокальцийфосфатом моногидратом [1] по реакции (1).

(1)

 $Ca_{3}(PO_{4})_{2}+2Ca(H_{2}PO_{4})_{2}*H_{2}O+7H_{2}O \rightarrow 4CaHPO_{4}*2H_{2}O$

В качестве ЗЖ при получении КФЦ использовали 8%-ный водный раствор лимонной кислоты(C₆H₈O₇). ПВП добавляли в лимонную кислоту в заданных соотношениях, полученный раствор использовался в качестве затворяющей жидкости.

Массовое соотношение между твёрдой фазой и жидкой 2,6. При содержании 5% ПВП среднее время схватывания составило 7 минут. Кислотность цемента с ПВП, измеренная сразу после схватывания, составила 5,1, через 60 мин кислотность снижалась до 4,6. Такое снижение кислотности объясняется выделением ортофосфорной кислоты в процессе гидролиза брушита.

Механические свойства цементов измеряли через 5 суток после формования. Прочность композиционного цемента с 1% ПВП находится на уровне 20 МПа, деформация цемента — порядка 5-8%. С увеличением прочности

ПВП до 5% прочность композиционного цемента возрастает до 35 МПа. Микроструктура цементов неоднородная, наблюдаются участки с большим содержанием полимера. Цементы являются пористыми, размер пор достигает 10 мкм. Композиционные цементы могут рассматриваться в качестве альтернативы КФЦ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №13

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Патент РФ № 2485978 Пористый кальцийфосфатный цемент / Фадеева И.В., Гурин А.Н., Тетерина А.Ю., Тютькова Ю.Б., Баринов С.М., Комлев В.С. Заявка № 2012123612/15 от 07.06.2012.

РАЗРАБОТКА ПЕРСПЕКТИВНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ ДОСТАВКИ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ(IV) С ПРОТИВООПУХОЛЕВОЙ АКТИВНОСТЬЮ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

ELABORATION OF PROMISING NANOSIZE DELIVERY SYSTEMS OF ORGANIC PLATINUM(IV) COMPLEXES WITH ANTITUMOR ACTIVITY BASED ON NEW GENERATION N-VINYLPYROROLIDONE COPOLYMERS

Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Козуб Г.И., Емельянова Н.С., Курмаз В.А., Балакина А.А. Терентьев А.А. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Kozub G.I., Emel'yanova N.S., Kurmaz V.A., Balakina A.A., Terentiev A.A. *Россия, Институт проблем химической физики Российской академии наук, skurmaz@icp.ac.ru*

В современной медицинской практике среди препаратов с высокой антиметастатической активностью хорошо зарекомендовали себя комплексные соединения платины(II) – цисплатин, карбоплатин, оксалиплатин и др. [1]. Однако высокая общая токсичность и низкая селективность действия ограничивает возможности их широкого применения. В связи с этим, усилия исследователей направлены на получение комплексов тетрахлорида платины с биогенными малотоксичными соединениями — (изо)никотиновой кислотой и их производными [2, 3]. Для управления свойствами платиновых комплексов, такими как растворимость, биодоступность, пролонгированность действия, распределение в организме, продолжительность циркуляции в крови и накопление в опухолях и очагах воспаления, токсичность и пр., их вводят в различные носители комплексообразования/координационного посредством инкапсуляции, ковалентного присоединения, связывания. Перспективными системами доставки считаются дендримеры благодаря трехмерной глобулярной структуре, наноразмерности, монодисперсности, липофильности и способности легко проникать в клетку [4-6]. Они обладают уникальной способностью образовывать надмолекулярные структуры за счет гидрофобных, водородных и электростатических связей, и/или путем их инкапсулирования в полости дендримера [7, 8]. Однако их синтез является многоступенчатым; к тому же, дендримеры с первичными аминогруппами и положительно заряженной оболочкой проявляют высокую токсичность для клеток [9]. Несмотря на нерегулярность и несовершенство архитектуры, амфифильные полимеры с гиперразветвленной структурой могут представлять им альтернативу. Нами предложено инкапсулировать органические комплексы платины(IV) в амфифильные сополимеры *И*-винилпирролидона (ВП) с диметакрилатом триэтиленгликоля (ДМТЭГ) с ответвлениями в боковых цепях [10, 11].

Цель настоящей работы – получение и характеризация наноразмерных систем доставки комплексов платины(IV) с биогенными лигандами на основе полимерных наночастиц *N*-винилпирролидона, включая исследование цитотоксичности по отношению к опухолевым клеткам линии А-172.

Комплекс платины(IV) с химической структурой (рис. 1а) был синтезирован из K2[PtCl6] и N-(2нитроксиэтил)изоникотинамида [2, 3]. Его строение подтверждено элементным анализом, ИК- и ЯМРспектроскопией [2]. Оптимизированная геометрия молекулы показана на рис. 16.



Рис. 1. Химическая структура Pt(IV)К (а) и оптимизированная геометрия его молекулы (б).

В качестве носителей были использованы сополимеры ВП с диметакрилатом триэтиленгликоля различного мономерного состава и молекулярной массы, а также сополимер ВП–ДМТЭГ, модифицированный олигоэтиленгликоль метакрилатом (ОЭГМ). Сополимеры **1-3** получены в ходе радикальной сополимеризации в толуоле из мономерной смеси ВП : ДМТЭГ и ВП : ОЭГМ : ДМТЭГ мольного состава 100 : 5 и 95 : 5 : 5. Сополимер 2 осаждали из реакционной смеси в ходе сополимеризации ВП-ДМТЭГ. После полимеризации активных (ди)метакрилатов образуется структура с боковыми двойными связями, по которым присоединяются преимущественно ПВП цепи. В результате формируется 3*D*-структура с метакрилатным ядром и оболочкой, образованной полимерными цепями, состоящими из ВП фрагментов. Сополимеры **1-3** заметно отличались по мономерному составу, молекулярной массе и топологической структуре (таблица).

Сополимер	С, %	Н, %	N, %	Мольное содержание ВП и (ди)метакрилатных звеньев в сополимерах, %	<i>М</i> _w × 10 ⁻³ , г × моль ⁻¹
1	60.8	8.9	10.9	94.6/5.4	26.0
2	60.9	8.4	7.7	80.4/19.6	196.0
3	59.6	8.5	8.6	88.2/11.8	351.0

Таблица. Содержание СН№ в сополимерах **1-3**, средний мономерный состав и абсолютные значения их молекулярных масс М^{иб}

^а Анализ проводился на приборе «Vario cube» Elementar GmbH.

⁶ Определены с помощью эксклюзионной жидкостной хроматографии с использованием двух детекторов: рефрактометра и светорассеяния в N-метилпирролидоне в присутствии 1% LiCl при T = 70°C, чтобы избежать агрегации макромолекул.

Pt(IV)К вводили в полимерные частицы и получали желтоватые водные растворы инкапсулированного в полимерные частицы комплекса – Pt(IV)K1, Pt(IV)K2 и Pt(IV)K3. Предполагается, что в результате солюбилизации ПК полимерными частицами – мономолекулярными мицеллами и их агрегатами образуются наноструктуры типа «гость – хозяин», в которых "гостевые" молекулы комплекса платины(IV) удерживаются посредством невалентных взаимодействий. Содержание платины в инкапсулированном комплексе (11% в расчете на сополимер 1) определяли с помощью химического анализа по Преглю, а хлора – методом меркуриметрического титрования. Экспериментальное значение *Pt* (~4%) и *Cl* (~4%) в инкапсулированном комплексе удовлетворительно согласуется с расчетным, что указывает на его химическую стабильность.

По данным ПЭМ (рис. 2а), Pt(IV)K3 представляют собой сферические частицы, в которых можно выделить образования малого размера ~5 нм, по-видимому, агрегаты платинового комплекса. При обычных условиях распределение интенсивности рассеяния света водными буферными растворами Pt(IV)K1-Pt(IV)K3 по размерам

частиц является полимодальным. В растворах имеются рассеивающие центры с гидродинамическим радиусом R_h ~4-7 и ~50-60 нм, и последние вносят основной вклад в рассеяние света. С увеличением температуры распределение во всех случаях становится более узким, а для Pt(IV)K2 – унимодальным при 38°C (рис. 26). В максимуме пика значение R_h рассеивающих центров составляет ~49 нм.



Рис. 2. Электронное изображение полимерных частиц 3, загруженных Pt(IV)K (а) и распределение Pt(IV)K2 по размерам в водном буферном растворе (pH 6.8) при 38°С (б).

ИК-спектроскопический анализ порошка Pt(IV)K3 с 18% исходного комплекса показал, что характерное поглощение воды в области 3600–3000 см⁻¹, участвующей в образовании водородной связи с сополимером, существенно снижается по сравнению с сополимером **3**. При этом частота валентных колебаний C=O связи лактамного цикла сдвигается в область более высоких значений от 1655 до 1665 см⁻¹. Это указывает на образование водородной связи между группой C=O ВП-фрагмента сополимера и N-H группой лиганда Pt(IV)K. Оптимизированные геометрии участка предполагаемого аддукта представлены на рис. 3. Длина образующейся H-связи составляет 1.747 Å, а энергия ее образования, вычисленная из разницы энергий оптимизированных геометрий аддукта и реагентов, равна 8.3 ккал/моль. Из данных ИК-спектроскопии следует, что молекулы воды, имеющиеся в исходном сополимере, вытесняются гостевыми молекулами Pt(IV)K. Этот процесс в аддукте участка сополимера ВПВПВП, содержащего одну молекулу воды, по расчетным данным, идет с небольшим выигрышем энергии (0.16 ккал/моль).



Рис. 3. Оптимизированные геометрии участка сополимера, состоящего из трех ВП-фрагментов (а), и предполагаемого аддукта Pt(IV)K (б).

В пользу включения Pt(IV)К в полимерные частицы указывают также электрохимические данные, полученные методом циклической вольтамперометрии (ЦВА). ЦВА-кривые полимерных частиц, загруженных комплексом Pt(IV), в водном фосфатном буфере и в ДМСО существенно отличаются. Так, в первом случае наблюдается лишь два перекрывающихся катодных пика, а другие пики отсутствуют вплоть до потенциалов Е

примерно -1.6 В. Однако ЦВА-кривые инкапсулированного комплекса Pt(IV) в ДМСО имеют сложный характер и содержат от 4 до 5 катодных пиков в интервале Е –(0.2-1.6) В, как и для свободного комплекса. Очевидно, структуры Pt(IV)К-полимерная частица в этом растворе разлагаются, при этом выделяется свободный комплекс и необратимо восстанавливается.

Полимерные частицы **1-3** не оказывали существенного влияния на жизнеспособность клеток во всех исследуемых концентрациях, о чем свидетельствуют результаты исследования их цитотоксичности для клеток линии A-172 в диапазоне концентраций от 7 до 700 мкг мл⁻¹. Зависимости МТТ-окрашивания от концентрации свободного и инкапсулированного комплекса подтверждают их цитотоксичность в отношении этих клеток. Материалы, содержащие 2% платина(IV) комплекса, обладают цитотоксической активностью по отношению к опухолевым клеткам A-172: величины дозы IC₅₀ через 48 ч инкубации составили ~106 мкм. Более высокая цитотоксичность свободного Pt(IV)К может быть связана с его большей липофильностью по сравнению с инкапсулированным, и как следствие, с более быстрым проникновением через внутриклеточную мембрану. В то же время инкапсулирование платинового комплекса в наночастицы не препятствует развитию цитотоксического эффекта по отношению к опухолевым клеткам. Можно предположить, что происходит высвобождение Pt(IV)К из полимерных частиц и его внутриклеточная биотрансформация.

Таким образом, на основе сополимеров *IV*-винилпирролидона различного состава, молекулярной массы и топологии получены стабильные в водных буферных средах наноструктуры, содержащие 2% комплекса платины(IV), известного своей противоопухолевой активностью. Показано, что полимерные частицы не оказывают существенного влияния на жизнеспособность клеток во всех исследуемых концентрациях и являются биосовместимыми. На линии опухолевых клеток А-172 установлено, что при равной концентрации инкапсулированный комплекс обладает меньшей цитотоксичностью, чем свободный комплекс. Pt(IV)K, инкапсулированный в различные полимерные частицы, показывает сходную цитотоксичность.

Разработан также способ модификации полимерных частиц, загруженных активным веществом, молекулами фолиевой кислоты для обеспечения их адресного действия на клетки-мишени. Предполагается, что наноразмерные системы будут представлять собой направленно действующий объект, в котором каждый из компонентов выполняет собственную функцию — терапевтическую, транспортную, структурную, и распознается поверхностными рецепторами клеток-мишеней.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что биосовместимые сополимеры N-винилпирролидона различного состава, молекулярной массы и топологической структуры представляют интерес как средства доставки органического комплекса платины(IV). Предполагается, что Pt(IV)K, инапсулированый в полимерные частицы, покажет снижение общей токсичности по сравнению со свободным при исследовании *in vivo*.

Работа выполнена по теме государственного задания АААА-А19-119071890015-6 (№ 0089-2019-0014) с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Wheate N.J., Walker S., Craig G.E., Oun R., The Status of Platinum Anticancer Drugs in the Clinic and Clinical Trials//Dalton Trans., 2010,volume 39. P.8113-8127.
- Федоров Б.С., Фадеев М.А., Козуб Г.И., Алдошин С.М., Алиев З.Г., Атовмян Л.О., Коновалова Н.П., Сашенкова Т.Е., Кондратьева Т.А., Блохина С.В., Синтез и антиметастатическая активность металлокомплексов на основе замещенных амидов пиридинкарбоновых кислот и тетрахлорида платины//Химико-фармацевтический журнал, 2009, том 43. С.12-16.
- 3. Федоров Б.С., Фадеев М.А., Козуб Г.И., Чехлов А.Н., Коновалова Н.П., Сашенкова Т.Е., Берсенева Е.И., Доброхотова О.В., Татьяненко Л.В., Новый способ получения металлокомплексов на основе Рt[™] и

замещенных амидов никотиновой и изоникотиновой кислот и исследование их антиметастатической активности/Известия АН. Сер. Хим., 2011, том 60. С.1155-1159.

- 4. Mandal A.K., Dendrimers in targeted drug delivery applications: a review of diseases and cancer//Intern. J. Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials, 2020, P.1-11.
- 5. Kalomiraki M., Thermos K., Chaniotakis N.A., Dendrimers as Tunable Vectors of Drug Delivery Systems and Biomedical and Ocular Applications//Int. J. Nanomed., 2016,volume 11. P.1-12.
- 6. Kannan R.M., Nance E., Kannan S., Tomalia D.A., Emerging Concepts in Dendrimer-Based Nanomedicine: From Design Principles to Clinical Applications//J. Intern. Med., 2014,volume 276. P.579-617.
- 7. Singh J., Jain K., Mehra N.K., Jain N.K., Dendrimers in Anticancer Drug Delivery: Mechanism of Interaction of Drug and Dendrimers//Artific. Cells Nanomed. Biotechnol., 2016.,volume 44. P.1626–1634.
- 8. Lombardo D., Modeling Dendrimers Charge Interaction in Solution: Relevance in Biosystems//Biochem. Res. Int., 2014,volume 837651. P.1-10.
- 9. Agrawal A., Kulkarni S., Dendrimers: A New Generation Carriers//Int. J. Res. Dev. Pharm. Life Sci., 2015,volume 4. P.1700-1712.
- 10. Курмаз С.В., Сень В.Д., Куликов А.В., Конев Д.В., Курмаз В.А., Балакина А.А., Терентьев А.А., Получение полимерных наночастиц амфифильного сополимера N-винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля и исследование их свойств in vitro//Известия АН. Сер. Хим., 2019, том 68. № 9. С.2097-2102.
- 11. Kurmaz S.V., Konev D.V., Sen' V.D., Kurmaz V.A., Kulikov A.V., Preparation and characterization of stable water soluble hybrid nanostructures of hydrophobic compounds by encapsulation into nanoparticles of amphiphilic N-vinylpyrrolidone copolymers of new generation//IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2020, volume 848. No 011002.

БИОДЕГРАДАЦИЯ АЛЛОТРОПНЫХ МОДИФИКАЦИЙ ФОСФОРА И ФОСФОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ BIODEGRADATION OF PHOSPHORUS ALLOTROPIC MODIFICATIONS AND PHOSPHORIC COMPOUNDS

Миндубаев А.З. ¹, Бабынин Э.В. ³, Волошина А.Д. ², Минзанова С.Т. ², Миронова Л.Г. ², Хаяров Х.Р. ³, Бадеева Е.К. ² Mindubaev A.Z. ¹, Babynin E.V. ³, Voloshina A.D. ², Minzanova S.T. ², Mironova L.G. ², Khayarov Kh.R. ³, Badeeva E.K. ² ¹ Общество с ограниченной ответственностью «Инновационные технологии детоксикации»

²Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова ФИЦ КазНЦ РАН, Казань, Россия, mindubaev-

az@yandex.ru

³ГАОУ ВПО Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия.

Белый фосфор P₄ — один из самых опасных загрязнителей окружающей среды [1]. Протокол III к «Конвенции о конкретных видах обычного оружия» 1980 г. официально запрещает использование P₄ в военных целях. Однако положения этого документа до сих пор постоянно нарушаются (рис. 1, слева вверху). Самые сильные загрязнения происходят в окрестностях военных полигонов США, где меры очистки не предпринимаются вообще [2].

Красный фосфор значительно менее опасен для окружающей среды, по сравнению с белым, но для этой аллотропной модификации элемента также не известны примеры утилизации живыми организмами.

Но элемент фосфор обладает важным качеством. Являясь в виде простого вещества сильнейшим ядом, в окисленном состоянии (фосфорная кислота и её производные) он незаменим для всех форм жизни, являясь биогенным макроэлементом (рис. 1, справа вверху). Таким образом, представляется целесообразным

использовать это свойство для полной детоксикации. Биодеградация является одним из наиболее популярных методов обезвреживания промышленных стоков [3].

На рисунке 1 внизу продемонстрирована показательная схема усвоения токсичного биоцида в метаболическом пути, демонстрирующая совершенство биохимии микроорганизмов. Окисление парникового газа метана [4] до метанола кислородом [5] осуществляется метанотрофными бактериями [6]. Синтез серина, фруктозы или трехуглеродных сахаров из метанола и формальдегида осуществляется некоторыми метилотрофными бактериями и дрожжами [7, 8]. Изображенный на схеме глицин может являться метаболитом еще одного ксенобиотика — гербицида глифосата, который бактериями *Pseudomonas aeruginosa* разлагается до полезных продуктов - аминокислоты и фосфата [9].







Рис. 1. Многоликость фосфора. Слева вверху: взрыв фосфорного боеприпаса в Газе (изображение с сайта https://www.engineeringforchange.org). Справа вверху: предельно окисленная форма фосфора – фосфат – является подкормкой для растений и играет важнейшую роль в существовании абсолютно всех форм жизни. Изображение с сайта https://im.whatshot.in. Внизу. Включение метанола и формальдегида в состав сахаров, аминокислот и липидов в одну стадию – убедительный пример биодеградации. Рисунок А.З. Миндубаева

Целью проведенного нами исследования являлась переработка белого фосфора при помощи микроорганизмов. В литературных источниках не найдено сведений о доказанных примерах биологической

Секция II: Биоматериалы и технологии

деградации данного вещества. Предыдущие работы нашего коллектива [10-12] позволили пролить свет на практически неизученный вопрос устойчивости микроорганизмов к белому фосфору.

Очень интересно спонтанное появление в среде с белым фосфором культуры *A. niger* AM1 с измененной морфологией и окраской, быстрее растущей в среде с исследуемым ксенобиотиком. Возможно, это результат мутации и дальнейший этап адаптации микроорганизма к среде, содержащей белый фосфор [10]. Культура, судя по виду и окраске спор, безусловно, является черным аспергиллом, но морфология колонии необычная. Воздушный мицелий низкий, споры формируются почти на поверхности среды. В первые двое суток культура отличалась от предковой выделением в среду желтого пигмента, но после созревания спор становилась такой же черной. Это является еще одним свидетельством того, что в культуре произошла мутация. Детальное изучение морфологии этого аспергилла продемонстрировало его сходство с предковым AM1. А судя по тому, что штамм эффективнее набирал биомассу в среде с белым фосфором, эта мутация повышает его приспособленность к существованию в данной среде. Было принято решение назвать этот штамм *A. niger* AM2.

Для установления природы устойчивости аспергилла к Р₄ произведен посев в среду с фосфатом в качестве источника фосфора. Подросшую культуру снова пересеяли в среду с 0.2% белого фосфора. В качестве контроля посеяли также *А. niger* AM1, до этого росший в среде с белым фосфором. Ожидалось, что после роста в багоприятных условиях — в среде с фосфатом — *А. niger* AM1 мог утратить устойчивость к белому фосфору. В действительности, гриб, росший до пересева на фосфате, продолжал расти [10]. Из этой картины можно сделать вывод, что резистентность к белому фосфору у исследуемого нами штамма черного аспергилла закреплена в геноме, и является наследуемым признаком, передающимся в ряду поколений даже в отсутствие Р₄.

Биодеградация иногда приводит к образованию не менее, а более токсичных веществ, так называемых «летальных метаболитов». Некоторые из них обладают генотоксичностью, приводящей к росту числа мутаций и возникновению онкологических заболеваний. Поэтому, исследование биодеградации ксенобиотиков должно сопровождаться тестированием на генотоксичность.

Нами проведена оценка генотоксичности белого фосфора. Для этой цели используется целая серия тестов, и среди них SOS-lux тест на ДНК повреждающую активность. В представленной работе SOS-lux тест продемонстрировал генотоксичность белого фосфора.

Несмотря на то, что величина ДНК повреждающей активности оказалась низкой, этот результат получен впервые — во всех найденных нами источниках сообщается об отсутствии генотоксических свойств у белого фосфора.

Помимо генных мутаций, исследуемых SOS-lux тестом, и имеющих общую природу у всех живых организмов, существуют геномные перестройки, которые следует изучать на эукариотах. Для этой цели подходит Allium тест на корешках лука репчатого (*Allium cepa* L.). В представленной работе мы впервые исследовали негативное влияние белого фосфора на клеточный цикл эукариот методом Allium теста. Оказалось, что белый фосфор даже в очень низких концентрациях, порядка 0.01%, на порядок увеличивает количество хромосомных аберраций [13]. Сравнение соотношений фаз митоза (рис. 2) показало увеличение доли клеток на стадии профазы с соответствующим уменьшением процентного отношения других стадий. Это, вероятно, связано с блокировкой деления клеток в конце стадии профазы в результате накопления повреждений генома.

Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис. 2. Соотношение клеток в различных фазах митоза. А) Контроль; Б) 0.016% белого фосфора. Обозначения: П-профаза, М-метафаза, А-анафаза, Т-телофаза

До сих пор максимальная концентрация белого фосфора в культуральных средах составляла 1%. Поскольку минимальная ингибирующая концентрация (МИК) данного вещества для аспергиллов до сих пор не была найдена, были основания полагать, что аспергиллы могут расти в средах с концентрацией Р₄ более 1%. Это имеет важное практическое значение, поскольку расширяет возможности создаваемого метода. В рамках проведенного исследования мы делали попытки увеличивать концентрацию белого фосфора в среде до значений выше 1%. Для этого мы добавляли в среды растворители — диметилсульфоксид (ДМСО) и дизельное топливо.

Однако, эксперименты были признаны неудачными — дизельное топливо проявило высокую токсичность для аспергилла, а ДМСО оказался осмотически активным [14]. В дальнейшем мы применили другой перспективный растворитель — оливковое масло. Растворимость белого фосфора в оливковом масле при 25°С составляет 12.5 г/л, или 1.25% [15]. Поэтому, возникла идея увеличивать концентрацию белого фосфора в средах путем добавления его в виде масляного раствора. Оливковое масло стерилизовали в автоклаве. Благодаря использованию ультразвука (ванна «Сапфир», 25 °С) нам удалось получить пересыщенный раствор белого фосфора в стерильном оливковом масле концентрацией 1.75% (0.35 г Р₄ в 20 мл масла). При ультразвуковой обработке даже без нагрева белый фосфор за час растворяется в масле быстрее, чем за несколько недель без влияния ультразвука. При стоянии часть белого фосфора из раствора выпадала в осадок, т.е. реальная концентрация была чуть меньше. В атмосфере аргона масло с белым фосфором сохраняло консистенцию и оливковый цвет, т.е. образовывался истинный раствор. Но при контакте с воздухом поверхность масла начинала дымить и покрываться темно-коричневой пленкой. Возможно, окисление белого фосфора кислородом воздуха приводило к образованию свободных радикалов и полимеризации компонентов масла. Посев проводился в планшет с 24 лунками объемом по 2 мл. В трех рядах лунок по горизонтали в среду добавлялось 5%, 2.5% и 1.25% масла с белым фосфором, соответственно. Концентрации белого фосфора в среде, соответственно, составляли 0.0875%, 0.04375% и 0.021875%. Четвертый ряд лунок представлял собой контроль, среду без белого фосфора и с фосфатом. В рядах по вертикали на разные концентрации белого фосфора и в контроль сеяли три штамма А. niger: AM1, FW2731 и FW2664.

Токсичность белого фосфора в виде масляного раствора оказалась намного выше, чем в виде водной эмульсии. Как видно на рисунке 3, все три исследованных штамма даже спустя 32 суток после посева не растут в ряду лунок с 5% масляного раствора (0.0875% в пересчете на Р₄). Эта концентрация, по всей видимости, представляет собой МИК белого фосфора. Как показывали наши предыдущие исследования, в случае водной эмульсии Р₄ аспергиллы росли даже при его концентрации 1%, т.е. как минимум в 11 раз выше. Возможно, такая разница объясняется крайне низкой растворимостью белого фосфора в воде: он выпадает в осадок. Соответственно, только незначительная его часть проникает в клетки гриба и оказывает токсическое действие. В

оливковом масле его растворимость выше, чем в воде, почти в 6000 раз, что значительно увеличивает эффективность проникновения белого фосфора внутрь живых клеток.

Очевидно, что белый фосфор не может окислиться до фосфата в одну стадию. В результате метаболизма или химических превращений Р₄ должны образовываться промежуточные соединения фосфора в различных степенях окисления. Это указывает на возможность обезвреживать при помощи исследуемых нами штаммов грибов не только белый фосфор, но и целый спектр его производных, многие из которых находят практическое применение и имеют высокую токсичность. Соответственно, существенно расширить сферу их применения.

Было установлено, что гипофосфит натрия не может эффективно использоваться в качестве источника фосфора. Рост аспергилла на гипофосфите в отсутствие фосфата очень медленный, и угнетается высокими концентрациями. Вполне возможно, что он происходит за счет фосфата, запасенного в исходной биомассе.

Установлено, что фосфит калия также не может использоваться в качестве источника фосфора. На фоне фосфатов при высоких концентрациях (выше 4000 мкг/мл) он проявляет токсическое действие. По всей видимости, восстановленные соединения фосфора могут метаболизировать грибами аспергиллами, окисляться до безвредного фосфата, но не как пищевые субстраты, а в целях детоксикации. Поэтому, процесс обезвреживания сравнительно медленный, и происходит только в присутствии фосфата в оптимальной концентрации – основного источника фосфора.



Рис. 3 Рост штамма А. niger AM1 при разных концентрациях нитрилотриметилфосфоната, в присутствии и в отсутствие фосфата, на 2 сутки

Комплексон нитрилотриметилфосфоновая кислота (НТФ, аминотриметиленфосфоновая кислота), напротив, может использоваться в качестве источника фосфора, т.к. в среде без фосфатов рост культуры *А. niger* AM1 был выше, чем в контроле, а в среде с фосфатами рост усиливается с увеличением концентрации фосфоната (рис. 3).

Таким образом, этот штамм способен разлагать фосфорорганические соединения. Однако, не любые. Другой комплексон фосфонатной природы, гидроксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФК, этидроновая кислота), проявляет высокую токсичность. Рост на ней возможен только в присутствии фосфата, и то исключительно в концентрациях, близких к минимальной.

Триэтилфосфат, который используется в промышленности в качестве антипирена и модификатора полимеров, увеличивающего их ударопрочность, поддерживает рост в концентрациях ниже 0.6 мкл/мл, особенно в присутствии фосфата. Полярный растворитель гексаметилфосфортриамид (ГМФТА, гексаметапол) поддерживает рост гриба в большей части диапазона концентраций, кроме самых высоких.

Аллотропная модификация элементного фосфора красный фосфор находит широкое применение. Известны попытки применения красного фосфора в качестве фосфорного удобрения [16], но без успеха. Интересно, что красный фосфор оказался практически лишенным токсичности для аспергилла. При выращивании в полноценной (с фосфатом) среде в чашке Петри, с нанесениями красного фосфора в физиологическом растворе, мицелий гриба растет буквально на красном фосфоре. Зоны подавления роста вокруг нанесенного вещества не образуются!

Отмечена стимуляция спорообразования красным фосфором: конидиеносцы со спорами появляются в первую очередь в местах соприкосновения мицелия с исследуемым веществом (рис. 4). Мы предполагаем, что красный фосфор оказывает на культуру гриба легкое стрессирующее действие, ускоряющее переход к размножению.



Рис. 4. Рост А. niger AM1 в присутствии красного фосфора. Зона подавления роста отсутствует, и в местах соприкосновения мицелия с красным фосфором образование спор началось раньше. Снимок сделан через 4 суток после посева

В среде без фосфата, с красным фосфором в качестве единственного источника фосфора, также наблюдается рост аспергилла! Красный фосфор практически нерастворим в водных средах и в пробирках с культуральной средой оседает на дно. Но, по-видимому, происходит медленное окисление красного фосфора с образованием фосфорной кислоты, возможно, ускоряемое метаболическими процессами гриба. Стало быть, есть основания говорить о биодеградации красного фосфора.

В отличие от использованных ранее органических растворителей — дизельного топлива и ДМСО — оливковое масло не оказывает на *А. niger* AM1 токсическое действие. Гриб растет в среде, содержащей оливковое масло в качестве единственного источника углерода, хотя медленнее, чем в среде с глюкозой.

В спектрах ³¹Р ЯМР, снятых со стерильной среды, присутствуют сигналы в области 7 и 8 миллионных долей (мд). Эти сигналы, соответствующие гипофосфиту и неидентифицированному соединению фосфора (возможно, комплексам фосфата с поливалентными ионами металлов), сохраняются даже через три с половиной месяца после посева. Их интенсивность соответствует 0.1 и 0.4 от интенсивности сигнала фосфита (рис. 5, б). А в спектрах, снятых со среды, в которой растёт аспергилл, сигналы в указанных областях ослабли настолько, что их интенсивность не поддается измерению (рис., а). Из представленной картины видно, что гипофосфит в присутствии гриба окисляется быстрее, чем в контроле. Этот факт является аргументом в пользу биодеградации. Растущий в среде аспергилл обезвреживает восстановленные соединения фосфора, образовавшиеся в результате превращений белого фосфора. Но не все: сигнал фосфита в области 3 мд не теряет интенсивность в присутствии аспергилла, которая в обоих спектрах составляет одну треть от интенсивности сигнала фосфита в области 0 мд (рис. 5, а,б). Это означает, что *А. niger* AM1 может метаболизировать гипофосфит но не метаболизирует фосфит. Хотя присутствие незначительных количеств фосфита не препятствует его жизнедеятельности.

Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис. 5. Спектры ³¹Р ЯМР на 122 день после посева. Рисунок а — спектр среды с аспергиллом. Рисунок б — спектр стерильной среды. Из представленной картины видно, что гипофосфит в присутствии гриба окисляется быстрее, чем в контроле. На осях обозначены химические сдвиги сигналов в миллионных долях (мд): за 0 принят сигнал фосфорной кислоты

Таким образом, метод ЯМР [17] показал устойчивость культуры АМ1 к продуктам неполного окисления Р₄ и метаболизм некоторых из них.

Поскольку в литературе отсутствуют сведения о микроорганизмах, растущих в средах с элементным фосфором, представленная работа имеет бесспорную новизну.

Эта работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 14-08-31091 мол_а, и Фонда содействия инновациям, проект № 39113 (заявка № С1-34299).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Duerksen-Hughes P., Richter P., Ingerman L., Ruoff W., Thampi S., Donkin S. Toxicological profile for white phosphorus // U.S. Department of health and human services. USA. 1997. 248 p.
- 2. Walsh M.E., Collins C.M., Racine C. Persistence of White Phosphorus Particles in Sediment. Cold Regions Research and Engineering Lab Hanover NH. 1995. 51 p.
- Meckenstock R.U., Elsner M., Griebler C., Lueders T., Stumpp C., Aamand J., Agathos S.N., Albrechtsen H.-J., Bastiaens L., Bjerg P.L., Boon N., Dejonghe W., Huang W.E., Schmidt S.I., Smolders E., Sørensen S.R., Springael D., van Breukelen B.M. Biodegradation: Updating the Concepts of Control for Microbial Cleanup in Contaminated Aquifers // Environ. Sci. Technol. 2015, vol.49. No.12. P.7073-7081.
- 4. Миндубаев А.З., Белостоцкий Д.Е., Минзанова С.Т., Миронов В.Ф., Алимова Ф.К., Миронова Л.Г., Коновалов А.И. Метаногенез: Биохимия, Технология, Применение // Учен.зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки. 2010, т.152. №2. С.178-191.
- 5. Valentine J.S., Greenberg A., Foote C.S., Liebman J.F. Active Oxygen in Biochemistry // Springer. 1995. 463 p.
- 6. Sirajuddin S., Rosenzweig A.C. Enzymatic Oxidation of Methane // Biochemistry. 2015, vol. 54. No.14. P.2283-2294.
- 7. Šmejkalová H., Erb T.J., Fuchs G. Methanol Assimilation in *Methylobacterium extorquens* AM1: Demonstration of All Enzymes and Their Regulation // PLoS ONE. 2010, vol.5. No.10. e13001. P.1-12.
- 8. Fesko K., Gruber-Khadjawi M. Biocatalytic Methods for C–C Bond Formation // ChemCatChem. 2013, vol.5. No.6. P. 1248-1272.
- 9. Singh B.K., Walker A. Microbial degradation of organophosphorus compounds // FEMS Microbiol Rev. 2006, vol.30. No.3. P.428-471.

- Mindubaev A.Z., Babynin E.V., Voloshina A.D., Saparmyradov K.A., Akosah Y.A., Badeeva E.K., Minzanova S.T., Mironova L.G. The possibility of neutralizing white phosphorus using microbial cultures // News of NAS RK. Series of geology and technical sciences. 2019, vol. 5. No.437. P.122-128.
- 11. Миндубаев А.З., Кузнецова С.В., Евтюгин В.Г., Даминова А.Г., Григорьева Т.В., Романова Ю.Д., Романова В.А., Бабаев В.М., Бузюрова Д.Н., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г. Влияние белого фосфора на выживаемость, протеом и клеточную морфологию *Aspergillus niger* // Прикладная биохимия и микробиология. 2020, т.56. № 2. С.156-164.
- 12. Миндубаев А.З., Волошина А.Д., Бабынин Э.В., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Сапармырадов К.А., Бадеева Е.К. Исследование детоксикации белого (желтого) фосфора микробными штаммами // Сборник материалов Пятого междисциплинарного научного форума с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии». — Москва, 30 октября — 1 ноября 2019 г. С. 518-523.
- 13. Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Пискунов Д.Б., Махиянов А.Н., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Волошина А.Д. Генотоксичность и цитогенетическое действие белого фосфора // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2019, т.9. №1. С. 81-94.
- 14. Миндубаев А.З., Бабынин Э.В., Бадеева Е.К., Минзанова С.Т., Миронова Л.Г., Низамов И.С., Хасиятуллина Н.Р., Пирут Л.М., Барская Е.Е., Акосах Й.А. Биодеградация соединений фосфора культурой черного аспергилла // Бутлеровские сообщения. 2019, т. 60. №12. С. 1-24.
- 15. Rivera Y.B., Olin T., Bricka R.M. Summary and Evaluation for White Phosphorus. A Literature Remediation: Review/ // US Army Corps of Engineers Waterways Experiment Station. Technical Report IRRP-96-7. 1996. P.61.
- 16. Sokolov A.V., Talanov N.D., Gladkova K.F., Speranskaya G.V., Bulaeva V.G., Vasil'eva L.V. Use of Red Phosphorus as Fertilizer / // Khim. Sel'sk. Khoz. 1976, vol. 14. P. 22-24.
- 17. Lambert J.B., Mazzola E.P., Ridge C.D. Nuclear magnetic resonance spectroscopy: an introduction to principles, applications, and experimental methods. Wiley. 2019. 481 p.

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И УПРУГИХ СВОЙСТВ БИОПОЛИМЕРОВ В ТЕЧЕНИЕ ГИДРОЛИЗА МЕТОДОМ АКУСТИЧЕСКОЙ МИКРОСКОПИИ

STRUCTURAL AND ELASTIC CHARACTERIZATION OF BIOPOLYMERS HYDROLYSIS BY ACOUSTIC MICROSCOPY

Мороков Е.С.¹, Демина В.А.^{2,3}, Седуш Н.Г.^{2,4}, Храмцова Е.А¹, Калинин К.Т.², Григорьев Т.Е.^{2,3,4}, Дмитраков П.В.², Крашенинников С.В.², Чвалун С.Н.^{2,4}, Левин В.М.¹

Morokov E.S., Demina V.A., Sedush N.G., Khramtsova E.A., Kalinin K.T., Grigoriev T.E., Dmitryakov P.V., Krasheninnikov S.V., Chvalun S.N., Levin V.M.

¹ Россия, Институт биохимической физики им.Н.М. Эмануэля Российской академии наук, es_morokov@yahoo.com ² Россия, Национальный исследовательский центр «Курчатовский Институт», nsedush@qmail.com

³ Россия, Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской Академии Наук, demina.varvara@vandex.ru

⁴ Россия, Московский технологический университет, timgrigo@yandex.ru

Полимерные материалы являются одними из перспективных материалов в регенеративной медицине для формирования биоискусственного матрикса и восстановительной медицине для создания биорезорбируемых силовых элемнетов (винтов штифтов и т.д). Полимеры медицинского назначения (биополимеры) и конструкции на их основе должны обеспечивать ряд свойств и характеристик одна из которых контролиремое биоразложение. В живом организме биорезорбируемые полимеры подвержены не только влиянию окружающей среды, но и

механическим нагрузкам, поэтому важно предсказывать изменения внутренней микроструктуры, упругих и прочностных свойств на разных периодах деградации [1-3]. Изучение деградации и разрушения микроструктуры полимеров сталкивается с трудностями при изучении этих процессов в динамике. Классические методы характеризации надмолекулярной структуры полимеров требуют нагревания, растворения, разрушения образца. Для наблюдения за деградацией одного и того же полимерного образца в динамике следует применять методы неразрушающего, неинвазивного исследования упругих свойств и микроструктуры полимера. Один из этих методов основан на ультразвуковом излучении. [4-9]

В данной работе высокочастотная сканирующая импульсная акустическая микроскопия применяется для визуализации внутренней микроструктуры и оценки упругих характеристик (значения скоростей распространения продольных и поперечных упругих волн) биоразлагаемых полимеров в течение гидролитического старения при температуре 37 °С. Полученные ультразвуковые характеристики были сопоставлены с результатами гель-проникающей хроматографии (ГПХ), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и результатов механического нагружения. В работе представлены первые данные, полученные на малом временном отрезке гидролиза 8 недель. Полный доклад включает данные об изменениях объемной микроструктуры и упрогих характеристиках полимеров в течение 6 месяцев гидролитического старения.

Материалы и методы.

Поли (L-лактид) марки 4032D с 2%-ным содержанием единиц D-изомера был приобретен у NatureWorks LLC (США). Поли(є-капролактон) был приобретен у Sigma-Aldrich (США). L,L-лактид, D,L-лактид и є-капролактон были приобретены у Corbion (Нидерланды). L,L-лактид и D,L-лактид очищали кристаллизацией из бутилацетата, є-капролактон использовали в том виде, в котором он был получен. Октоат олова был поставлен Sigma-Aldrich (Соединенные Штаты) и использовался без очистки. Поли (D,L-лактид) и поли (L-лактид-со-є-капролактон) были синтезированы в НИЦ «Курчатовский институт» [10].

Пленки толщиной 400 мкм готовили горячим прессованием при температуре 190 °C, 150 °C, 180 °C и 80 °C для поли(L-лактида), поли(D, L-лактида), поли(L-лактид-со-є-капролактон) и поли(є-капролактон) соответственно. Охлаждение проводилось в воде при комнатной температуре. Кристаллический поли(L-лактид) получали отжигом аморфных пленок в вакуумной камере в течение 1 часа при 120 °C. Степень кристалличности поли (L-лактида) образцов составляет 40%, определенная методом ДСК.

Акустическая микросокпия.

Эксперименты проводились на импульсном акустическом микроскопе СИАМ-2011, разработанном и изготовленном в лаборатории акустической микроскопии Института биохимической физики РАН. Подробное описание микроскопа, процесса визуализации и упругой характеристики приведены в [7-9]. В работе использовалась акустическая линза с рабочей частотой 100 МГц (длина волны 15 мкм) и угловой апертурой 11°. Время сканирования одного образца составиляло 10 мин.

Дополнительные методы анализа полимеров.

Механические испытания пленок на растяжение были выполнены на установке Instron 5965. Три образца каждого типа полимера были испытаны с шагом 2 недели.

Молекулярную массу полимеров определяли методом ГПХ с использованием жидкостного хроматографа Кнауэра, оборудованного детектором RI. В качестве элюента использовали тетрагидрофуран (ТГФ) со скоростью потока 1 мл/мин. Растворы полимеров в ТГФ фильтровали через мембранные фильтры 0,45 мкм перед инъекцией. Эксперименты проводили при 40 °С с использованием колонки Agilent PLgeI (размер частиц 5 мкм, размер пор 10⁴ Å). Теплофизические свойства полимеров изучали с использованием калориметра Perkin Elmer DSC8500 в интервале температур от -25 до 225 °C и скоростью нагрева 10 °C, мин⁻¹; вес образца составлял около 20 мг.

Результаты и обсуждение.

Для этого исследования были выбраны полимеры с различной скоростью разложения и внутренней структурой. Аморфные и кристаллические фазы, внутренние дефекты, вариации плотности упаковки являются преобладающими элементами внутренней микроструктуры, которые влияют на скорость процесса разложения полимеров. Деградация полимеров связана с уменьшением молекулярной массы, что на ранней стадии происходит только в сополимерах PDLA и PLCL (рис. 1а). Уменьшение молекулярной массы на ранних стадиях гидролиза не влияет на плотность образца и на прочностные свойства полимеров (Рис. 1b,c). Небольшое снижение прочностных свойств наблюдается только в образцах PDLA.



Рис.1 Графики молекулярной массы (а), механической прочности (b) и модуля упругости (c) зависимости времени деградации образцов.

Особенностью фокусированных ультразвуковых пучков является возбуждение в объеме образца двух типов объемных упругих волн - продольных и поперечных. Значения скоростей распространения ультразвука являются характеристиками материала, которые описывают упругое взаимодействие между элементами внутренней микроструктуры. Полимерные материалы имеют низкую скорость ультразвуковых волн, высокое затухание в объеме и в некоторых случаях сложность возбуждения поперечной волны в объеме полимера. Оценка обоих значений дает полную информацию об упругих свойствах материала. Основными параметрами материала являются модули упругости и плотность, ими определяется скорость упругих волн. Локальные изменения макромолекулярного упорядочения заметно влияют на упругий отклик макромолекулярной системы и вызывают изменения плотности материала. Макромолекулярное упорядочение (рост кристалличности) приводит к росту скоростей упругих волн. С другой стороны, деградация микроструктуры, образование полостей и снижение плотности приводят к уменьшению модулей упругости и значений скорости звука в материале.

В таблице 1 представлены результаты измерений скоростей распространения продольных и поперечных волн в полимерах в течение гидролиза 2 месяца с шагом 2 недели. Образцы PLLA имеют скорость продольной волны около 2,28 км/с, как в аморфной, так и в частично кристаллической структуре. Эти даты имеют хорошо коррелируют с данными, полученными в работах [5] и. [6]. Дополнительно к нами были получены значения для поперечных волн в PLLA, которая равна 1,18-1,19 км/с. Скорость звука в образцах PDLA значительно ниже, чем в образцах PLLA, что может связано с особенностями молекулярной структуры и как результат высокой скоростью разложения. Показано что, значения скорости звука в образце PDLA уменьшаются, что свидетельствует о снижении упругих свойств и изменении объемной микроструктуры. Образецы PCL и сополимер PLCL характеризуются низкой интенсивностью возбуждения поперечной волны в объеме образцов, для данных полимеров приведены только значения продольных волн. Было выявлено увеличение значений скорости звука в образце PLCL с 2.11 до 2.17 км/с в течение 8 недель гидролиза. Мы связываем эти изменения с ростом кристалличности полимера, что вызвано низкой температурой стеклования PLCL (41°C). Гидролиз при температуре 37 °C привел к росту кристалличности до 50% через 8 недель, контроль кристалличности проводился

методом ДСК. Также было обнаружено увеличение скорости продольноых ультразвуковых волн в объеме PCL, что может быть связано с внутренней переориентацией полимерных цепей и как следствие улучшение кристаллитов.

образец	<i>ρ</i> , г/см ³	0 недель		2 недели		4 недели		6 недель		8 недель	
		CL,	$\mathcal{C}_{T_{t}}$	CL,	Cī,	CL,	C _T ,	CL,	C _T ,	CL,	$\mathcal{C}_{T_{t}}$
		км/с	км/с	км/с	км/с	км/с	км/с	км/с	км/с	км/с	км/с
PLLAa	1.25	2.28	1.18	2.28	1.18	2.28	1.18	2.28	1.18	2.28	1.18
PLLAcr	1.25	2.28	1.19	2.28	1.19	2.28	1.19	2.28	1.19	2.28	1.19
PDLA	1.25	2.22	1.15	2.22	1.15	2.21	1.14	2.21	1.14	2.20	1.14
PLCL	1.22	2.11		2.11		2.14		2.15		2.17	
PCL	1.14	1.90		1.90		1.91		1.92		1.98	

Таблица 1. Исходная плотность ρ полимеров и значения продольной C_L и поперечной C_T скорости звука в полимерах в течении8 недель гидролиза

Результаты ультразвуковой визуализации представлены в виде акустических изображений (В- и С-сканов), которые формируются в виде полутоновых изображений и демонстрируют наличие и распределение любых неоднородностей в объеме образца. Отсутствие элементов на акустических изображениях является признаком однородной объемной структуры. Такие изображения получены на образце аморфного полилактид PLLAa. На акустических изображениях отображена однородная микроструктура с небольшим количеством микронных воздушных включений (Рис. 2a,b). Структура стабильна на протяжении всего времени наблюдения. Структура образцов кристаллического поли(L-лактида) PLLAcr также является стабильной, однако она имеет отличительные особенности (Puc. 2c,d). Во время отжига произошло образование кристаллической фазы распределение которой по объему аморфной фазы также как и полосы сдвига хорошо видны на изображениях. Оптически прозрачные образцы PLCL как оказалось на ультразвуковых изображениях имеют хаотическую внутреннюю структуру (Рис. 2e,f). Элементы на изображениях были сформированы ультразвуковым отражением на множественных внутренних границах раздела, которые могут соответствовать полосам сдвига и микрофазному разделению поли(L-лактидная) фаза и фаза, обогащенная капролактоном. Также было обнаружены конгломераты сферолитов PLA. Образцы PCL характеризуются высокой кристалличностью (в нашем случае 50%) и однородной структурой на акустических изображениях (Рис. 2q,h). Макромасштабные внутренние границы формированы скорее всего в процессе затвердевания образца и выглядят как крупные ячейки.



Рис.2 Акустические изображения горизонтального сечения(С-скан) на глубине 200 мкм (верхний ряд) и вертикального поперечного сечения (нижний ряд) отображают внутреннюю структуру образцов PLLA (a), (b); PLLAcr (c), (d); PLCL (e), (f); и PCL (g), (h). Поле сканирования 10х10 мм (700х700 DPI). 1- воздушные включения; 2- полосы сдвига; 3-кристаллические области; 4-конгломераты сферолитов PLA.

Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис.3 кустические изображения горизонтального сечения(С-скан) на глубине 200 мкм (верхний ряд) и вертикального поперечного сечения (нижний ряд) образца PDLA в исходном состоянии (а), (b); на 4-ой (с), (d) 6-ой (е), (f) и 8-ой (g), (h) недели гидролиза. Поле обзора 10x10 мм (700x700 DPI). 1 - пустоты; 2 — протяженные внутренние полости.

В отличии от выше описанных полимеров PDLA образцы характеризуются высокой скоростью гидролитического ставрения объемной микроструктуры. Акустические изображения исходной структуры образца PDLA аналогичны изображениям образца PLLAa, на которых изображено только несколько воздушных включений (Рис. За, b). Развитие внутренних изменений началось на 4-й неделе, когда увеличилось количество мелких пустот и появлись протяженные внутренние полости (Рис. 3с, d). Во время гидролиза мы заметили рост внутренних полостей и их яркость на акустическом изображении (рис. 3с-f), что соответствует уменьшению молекулярной массы образца PDLA (Рис. 1а).

Заключение.

Высокочастотная акустическая микроскопия была применена для характеристики полилактонов в ранних стадиях гидролиза. Акустическая визуализация обеспечила визуализацию особенностей микроструктуры полимеров, а именно: распределение кристаллических областей, пустот и воздушных включений, неоднородности микроструктуры, образование, рост и развитие внутренних нерушей микроструктуры как в оптически прозрачных, так и в непрозрачных полимерах. На примере быстродеградируемого полимера PDLA показана возможность наблюдения за динамикой мирокструктурных изменений в объеме одного и того же образца в течение гидролитического старения. Кроме того, показана эффективность упругой характеризации полимеров по средством измерения скоростей распространения упругих волн по объему образцов, значения которых зависят от надмолекулярной структуры, плотности и кристалличности. Роботы по исследованию биоразлагаемых полимеров методами акустической микроскопии на длительных сроках выдержки продолжены. Планируются *in-vivo* исследования биодеградации полимерных образцов, путем подкожной имплантацией мелким лабораторным животным.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-00133)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Chu C.C., Hydrolytic Degradation of Polyglycolic Acid Sutures//Transactions of the Annual Meeting of the Society for Biomaterials in Conjunction with the Interna, 1981, 4. P.1727-1734.
- 2. Oyama H.T., Tanishima D., Maekawa S., Poly(malic acid-co-L-lactide) as a superb degradation accelerator for Poly(L-lactic acid) at physiological conditions//Polym. Degrad. Stab., 2016, 134. P.265–271.
- Choong G.Y.H., De Focatiis D.S.A., A method for the determination and correction of the effect of thermal degradation on the viscoelastic properties of degradable polymers//Polym. Degrad. Stab., 2016, 130. P.182–188.

- 4. Tatibouet J., Piché L., Ultrasonic investigation of semicrystalline polymers: study of poly(ethylene terephthalate)//Polymer, 1991, 32. P.3147–3151.
- 5. Wu H.C., Shen F.W., Hong X., Chang W.V., Winet H., Monitoring the degradation process of biopolymers by ultrasonic longitudinal wave pulse-echo technique//Biomaterials, 2003, 24. P.3871–3876.
- 6. Parker N.G., Mather M.L., Morgan S.P., Povey M.J.W., Longitudinal acoustic properties of poly(lactic acid) and poly(lactic-co-glycolic acid)//Biomed. Mater., 2010, 5. #055004.
- 7. Morokov E., Khramtsova E., Kuevda E., Gubareva E., Grigoriev T., Lukanina K., Levin V., Noninvasive ultrasound imaging for assessment of intact microstructure of extracellular matrix in tissue engineering// Artif. Organs. 2019, 43. P.1104–1110.
- 8. Khramtsova E., Morokov E., Lukanina K., Grigoriev T., Petronyuk Y., Shepelev A., Gubareva E., Kuevda E., Levin V., Chvalun S.. Impulse Acoustic Microscopy: A New Approach for Investigation of Polymer and Natural Scaffolds// Polym. Eng. Sci, 2017, 57. P.709–715.
- Morokov E.S., Demina V.A., Sedush N.G., Kalinin K.T., Khramtsova E.A., Dmitryakov P.V., Bakirov A.V., Grigoriev T.E., Levin V.M., Chvalun S.N., Noninvasive high-frequency acoustic microscopy for 3D visualization of microstructure and estimation of elastic properties during hydrolytic degradation of lactide and εcaprolactone polymers // Acta Biomaterialia, 2020, 109. P.61–72.
- 10. Sedush N.G., Strelkov Y.Y., Chvalun S.N., Kinetic investigation of the polymerization of D,L-lactide and glycolide via differential scanning calorimetry// Polym. Sci. Ser. B., 2014, 56. P.39–44.

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМОСТИ БЕЗНИКЕЛЕВОГО СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ TINBZR МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

BIOCOMPATIBILITY STUDY OF A NICKEL-FREE MEDICAL TINBZR SHAPE MEMORY ALLOY

Насакина Е.О., Конушкин С.В., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Сергиенко К.В., Баикин А.С., Колмакова А.А., Каплан М.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А. Nasakina E.O., Konushkin S.V., Sudarchikova M.A., Morozova Ya.A., Novikova D.A., Popova A.D., Sergienko K.V., Baikin A.S., Kolmakova A.A., Kaplan M.A., Kolmakov A.G., Sevost'yanov M.A. *Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и*

материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, nacakina@mail.ru

Биомеханическая совместимость (сверхупругость, низкое значение модуля Юнга, запаздывающая реакция на воздействие) свойственна сплавам памяти формы, особенно, сплавам системы NiTi [1–2]. Поэтому нитинол активно используется в медицине. В то же время, отмечается, что свойства материала во многом зависят от состояния поверхности, которое определяется способом получения: разная степень дефектности, примесей, поверхностная концентрация Ni может варьироваться в пределах 0-27%. Наличие выдающихся свойств сплаваа одновременно вызывает определенные трудности при их обработке традиционными методами [3-4]. А токсические свойства содержащегося в высокой концентрации никеля и вероятность коррозионного разрушения материала (повреждение продукта в рабочей среде) ограничивают его применимость [5-8].

В то же время потенциально можно получить сплавы с памятью формы из нетоксичных металлов [9-11]. Эффект памяти формы отмечен у титановых сплавов с содержанием ниобия, тантала, молибдена 20-40 %. Чем выше их концентрация, тем ниже температура стабильного состояния β-фазы. Цирконий выступает также бетастабилизатором, но и препятствует образованию атермической ω-фазы. Меньшие размеры циркония по сравнению с другими обозначенными металлами способствует уменьшению силы связи между атомами, что означает уменьшение модуля упругости Юнга. Эффект памяти и сверхупругость наблюдались при добавлении циркония менее 8 ат. %.

Таким образом, эти сплавы можно рассматривать как перспективные материалы для медицинского производства

Данная работа была направлена на изучение биосовместимости сплава Ti-Nb-Zr.

Исследование прочности при растяжении проводили на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 со скоростью растяжения 1 мм/мин. Начальную расчетную длину измеряли с погрешностью ±0,1 мм. Начальный диаметр измеряли с погрешностью ±0,001 мм. Образец закрепляли в захватах испытательной машины так, чтобы крайние отметки, ограничивающие расчетную длину, отстояли от захватов машины на расстоянии не менее двух диаметров испытуемого образца. Захваты обеспечивали отсутствие проскальзывания образца при испытании. Испытание проволоки с определением относительного удлинения, предела текучести и временного сопротивления проводился по методикам ГОСТ 1497-84. Обработка результатов испытаний при определении характеристик механических свойств проводился в соответствии с ГОСТ 1497-84 с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0. На одну экспериментальную точку испытывали по 3-7 образцов. Определялись значения условного предела текучести σ_{0,2}, предела прочности σ_в относительное удлинение § и модуль Юнга Е.

При исследовании биосовместимости использовали клетки нейробластомы SH-SY5Y, культивируемые в среде DMEM (Gibco) с добавлением 10% бычьей сыворотки (FBS, Gibco) и 15 мкг/мл гентамицина. Культуру оставляли в CO2-инкубаторе (95% воздуха, 5% CO2, влажность 100%) на 72 часа. Клетки прокрашивали флуоресцентными красителями Hoechst 33342 (Hoe, 5 мкМ), Propidium Iodide (PI, 3 мкМ), MitoTracker Deep Red FM (MTDR, 0,3 нМ) 20 мин в среде Хенкса с добавлением 20 мМ HEPES, pH = 7,36, затем отмывали 10 мин в среде Хенкса без красителей и помещали в измерительную ячейку. Исследования проводили с помощью инвертированного флуоресцентного микроскопа Leica DMI6000 В с использованием объектива Leica HCX PL APO 63x/1.40-0.60na OIL (Leica Microsystems GmbH, Wetzlar, Germany). В каждом образце случайно выбирались не менее чем 3 области.

Все образцы являлись биосовместимыми in vitro. Наблюдалась митохондриальная активность и хорошая выживаемость клеток.

Проведение стабилизирующего отжига при 500 °С способствовало значительному увеличению пластичности и снижению прочности и модуля Юнга. Последний равномерно уменьшался с ростом температуры отжига. Предполагается, что деформированный в процессе волочения металл существенно разупрочняется, т.к. существенно снижается средняя плотность дислокаций.

Предел текучести и прочности с ростом температуры отжига возрастали. Пластичность уменьшилась при температуре 600 °C, но достигла высоких показателей при 700-800 °C. Таким образом, относительное удлинение минимально для образцов, отожженных при 600 °C. Можно предположить, что при этой температуре начинает происходит неоднородный по объему зерна распад метастабильной β-фазы, что приводит к понижению характеристик пластичности. После дальнейшего увеличения температуры отжига метастабильная β-фаза распадается равномерно (превращаясь в стабильную бета или смешанную бета+альфа), в связи с чем происходит повышение характеристик прочности и пластичности [12-13].

Таким образом, был получен новый функциональный материал медицинского назначения, наиболее приспособленный к работе в живом организме.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых - кандидатов наук МК-1820.2020.8.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Pelton A.R., Huang G.H., Moine P., Sinclair R., Effects of thermal cycling on microstructure and properties in nitinol // Mater. Sci. Eng., 2012, 532. P. 130–138. DOI: 10.1016/j.msea.2011.10.073.
- 2. Spaggiari A., Castagnetti D., Golinelli N., Dragoni E., Scirè Mammano G., Smart materials: Properties, design and mechatronic applications // Journal of Materials: Design and Applications, 2019, 233. P. 734-762. DOI:10.1177/1464420716673671
- 3. Chaudhari R., Vora J.J., Patel V., de Lacalle L.L.N., Parikh D.M., Surface analysis of wire-electrical-dischargemachining-processed shape-memory alloys // Materials, 2020, 13. P. 1-3. DOI: 10.3390/ma13030530
- 4. Chaudhari R., Vora J.J., Mani Prabu S.S., Palani I.A., Patel V.K., Parikh D.M., de Lacalle L.N.L., Multi-response optimization of WEDM process parameters for machining of superelastic nitinol shape-memory alloy using a heat-transfer search algorithm // Materials, 2019, 12. P. 1-22. DOI: 10.3390/ma120812770
- 5. Zhang Y., Zhang Z., Xie Y., Wang S., Qiu Q., Zhou Y., Zeng G., Toxicity of nickel ions and comprehensive analysis of nickel ion-associated gene expression profiles in THP-1 cells // Mol. Med. Rep, 2015, 12. P. 3273-3278. DOI:10.3892/mmr.2015.3878
- 6. Lu X., Bao X., Huang Y., Qu Y., Lu H., Lu Z., Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on gene expression profiles // Biomaterials, 2009, 30. P. 141–148. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.09.011
- Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Bunkin N.F., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Gudkov S.V., Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2018, 29. P. 1-12. DOI: 10.1007/s10856-018-6039-3.
- 8. Nasakina E.O., Sudarchikova M.A., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Sevost'yanov M.A., Ion Release and Surface Characterization of Nanostructured Nitinol during Long-Term Testing // Nanomaterials. 2019, 9. P. 1-24. DOI: 10.3390/nano9111569.
- 9. Petrzhik M., Dynamics of martensitic structure at TiNb-based quenched alloys under heating and loading // Journal of Physics: Conference Series, 2013, 438. P. 1-5. DOI:10.1088/1742-6596/438/1/012020
- Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., et al., Heterogeneous structure and mechanical hardness of biomedical βtype Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr subjected to high-pressure torsion // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 10. P. 235–245. DOI:10.1016/j.jmbbm.2012.02.022
- 11. Dubinskiy S.M., Prokoshkin S.D., Brailovski V., et al., Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-Zr(Ta) alloys and manifestation of the shape-memory effect // Physics of Metals and Metallography, 2011, 112. P. 529-542. DOI:10.1134/S0031918X11050206
- 12. Narayanan G.H., Archbold T.F., Decomposition of the metastable beta phase in the all-beta alloy Ti-13V-11Cr-3Al // Met. Mater. Trans., A 1970, 1. P. 2281–2290, doi:10.1007/bf02643446
- Vajpai S., Sharma B., Ota M., Ameyama K., Effect of cold rolling and heat-treatment on the microstructure and mechanical properties of β-titanium Ti-25Nb-25Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A, 2018, 736. P. 323–328, doi:10.1016/j.msea.2018.09.002

ЦЕРИЙ-ЗАМЕЩЕННЫЕ ГИДРОКСИАПАТИТЫ: СТРУКТУРА И СВОЙСТВА CERIUM-SUBSTITUTED HYDROXYAPATITES: STRUCTURE AND PROPERTIES

Никитина Ю.О., Петракова Н.В., Комлев В.С., Баринов С.М., Ашмарин А.А., Егоров А.А. Nikitina Y.O., Petrakova N.V., Komlev V.S., Barinov S.M., Ashmarin A.A. Egorov A.A. *Россия, Институт металлургии и материаловеденья им. А.А. Байкова РАН, пуо.94@yabdex.ru*

Керамика на основе гидроксиапатита (ГА) широко используется в качестве заменителей костей в ортопедической и челюстно-лицевой хирургии. Имплантаты на ее основе являются биоактивными и остеокондуктивными. После имплантации в костный дефект материал взаимодействует с жидкостями организма, что приводит к частичному растворению и осаждению биологического карбонатного апатита на поверхности. Апатитовый слой, образованный in vitro, содержит различные эндогенные белки и колонизируется клетками остеобластами, продуцирующими внеклеточный костный матрикс. [1-2] Часто процессы заживления и восстановления нормального функционирования кости в послеоперационный период осложнены возникновением инфекционно-воспалительных реакций, в связи с этим, лечение сопровождается введение лекарственных препаратов, в том числе и антибиотиков. Снизить количество введение сильнодействующих препаратов возможно путем использования материала уже обладающего антибактериальными свойствами. Кристаллическая структура гидроксиапатита позволяет вводить широкий спектр ионных замен. Согласно литературным данным с местах «Са» возможны замещения различными катионами: одновалентными (Na⁺, K⁺), двухвалентными (Sr²⁺, Pb²⁺, Ba²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Mq²⁺, и т.д.), трехвалентными (Cr³⁺, Al³⁺, Fe³⁺), ионами редкоземельных элементов (РЗЭ³⁺, и т.д.), четырехвалентный (Ті⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺) и даже шестивалентными (U⁶⁺) катионами [3]. Эти замещения оказывают влияние на различные свойства материала. Неизменно, введение в кристаллическую решетку иона приводит к ее искажения, изменяя параметры и повышая степень дефектности, за счет различия в размерах радиуса ионов. Как следствие, это приводит к увеличению растворимости в приконтактной области и повышению механической прочности материала. Введение ионов Mg²⁺, Zn²⁺, Y³⁺в структуру гидроксиапатита увеличивает адгезию остеобластов [4], а ионов Cu²⁺ и Aq⁺ обеспечивает антибактериальные свойства [5-6]. Известно, что соединения, содержащие ионы Ce³⁺, обладают антибактериальными свойствами и используются в медицине [7].

ГА кристаллизуются в гексагональной сингонии, имеют пространственную группу P63/m и отношение Ca/P = 1,67. Структура ГА имеет два кристаллографических положения атомов Са в решетки: атом Са в положении 1, окружен девятью атомами кислорода в положении, близком к октаэдрическому; а атом Са в положении 2, имеет окружение шести атомов кислорода, принадлежащих группам PO₄³⁻ и OH⁻. Атомы в положении 2 образуют треугольники, параллельные оси, они повернуты друг относительно друга на 60[°]. Структура ГА содержит около 40% атомов кальция в положении 1 и около 60% атомов кальция в положение 2 [8]. Два положения кальция в структуре представляют собой разные стехиометрические среды и способны к замещению разными катионами. Так как электроотрицательности и радиусы ионов Ca²⁺ (1,01 и 0,100 нм соответственно) и Ce³⁺ (1,06 и 0,107 нм соответственно) близки по значению то, замещение этих ионов в кристаллической структуре возможно. Теоретически ион Ce³⁺ займет больший участок Ca (1), так как его ионный радиус больше, чем у Ca²⁺.

Настоящая работа направлена на модификацию структуры ГА посредствам катионного замещения ионов кальция на ионы церия, в том числе для придания материалу бактерицидных свойств.

В работе были синтезированы порошки Се-ГА классическим методом водного осаждения из растворов нитрата кальция и гидрофосфата аммония [8], в качестве источника Се³⁺ использовали раствор нитрата церия (3+), в количестве 0; 0,1; 0,25; 0,5 моль. %. Расчет количества вводимых компонентов проводили согласно реакции (1), срок старения осадка составил 24 часа.

$$(10-x)Ca(NO_3)_2 + xCe(NO_3)_3 + 6(NH_4)_2HPO_4 + 8NH_4OH -> (1)$$
$$->Ca_{(10-x)}Ce_x(PO_4)_6(OH)_2 + 6H_2O + 20NH_4NO_3$$

Термическую стабильность полученных материалов изучали путем термообработки при температурах 1200 и 1300 °С. Фазовый состав, параметры кристаллической решетки и средних размеров частиц порошков изучали с помощью методов ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа, измерения площади удельной поверхности.

Методом мокрой химии были получены порошки церий-замещенных ГА с площадью удельной поверхности от 134 до 151 м²/г. Увеличение количества церия в структуре приводит к незначительному увеличению степени дисперсности порошка, что возможно связано с малым количеством замещений.

Согласно данным рентгена-фазового анализа все порошки, термооработанные при температуре 1200°С, имеют кристаллическую структуру ГА (рис. 1, а). Повышение температуры термообрадотки до 1300°С не приводит к термическому разложению ГА и образованию побочных фаз, содержащих Се³⁺ (рис. 1, б).



Рис. 2 Дифрактограммы церий-замещенных ГА, прокаленных при температурах, °С: (а) — 1200, (б) — 1300



Рис. З Кривые ТГ (а) и ДСК (б) порошков церий-замещенных ГА

На рисунке 3 представлены изменение массы и тепловые эффекты при непрерывном нагревании порошка до 1400°С. Термические эффекты при температурах 100-200°С связаны с потерей адсорбированной воды, при температурах 300-400°С — с потерей аммиачных солей. Их наличие обусловлено недостаточной отмывкой порошка от маточного раствора при синтезе. Дальнейшее поглощение энергии при нагревании связано с процессами спекания. Для порошков церий-замещенных ГА, в отличии от чистого ГА, характерна общая закономерность изменения теплового эффекта до температуры 900°С. Расход энергии для чистого ГА меньше. Все порошки церий-замешенных ГА термически стабильны до температуры 1400°С.

В работе методом осаждения из раствором были получены порошки церий-замещенных гидроксиапатитов с расчетным содержанием ионов Ce3+ 0; 0,1; 0,25; 0,5 моль.% и площадью удельной поверхности до 151 м2/г.
Полученные порошки однофазны, имеют кристаллическую структуру ГА. Установлено, что данное количество Ce³⁺ не влияет на стехиометрию и сохраняет термическую стабильность церий-замещенных ГА до 1300 °C.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90235

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Баринов С.М., Комлев В.С. Подходы к созданию пористых материалов на основе фосфатов кальция, предназначенных для регенерации костной ткани //Неорганические материалы. 2016. Т. 52 № 4 С. 383-391.
- 2. Aoki H. Science and medical applications of hydroxyapatite. Tokyo: JAAS, 1991 245 c.
- 3. Alexandroaei M., Ignat M., Sandu I.G., The Removal of the Pb²⁺ Ions from Solutions by a Hydroxyapatite Nanomaterial // Revista de Chimie. 2013. Vol. 64 No. 10 P. 1100-1105.
- 4. Webster T.J., Ergun C., Doremus R.H., Bizion R. Hydroxyapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. II. Mechanisms of osteoblast adhesion // Biomed. Mater. Res. 2002. Vol. 59. P. 312-317.
- 5. Kourai H. Current situation and future of inorganic antimicrobial agent // J Inorg Mater Jpn (Muki-Material). 1999. №6. P.428-36.
- 6. Kim T N, Feng Q L, Kim J.O., et al. Antimicrobial effects of metals ions in hydroxyapatite // Journal of Materids Science: Materials in Medicine. 1998. Vol. 9: P. 129.
- 7. Greenhalgh D.G. Topical antimicrobial agents for burn wounds // Clin. Plast. Surg. 2009. Vol. 36. P. 597-606.
- 8. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука. 2014. 204 с.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ ОБРАБОТКА ИЗОБРАЖЕНИЙ ВНЕКЛЕТОЧНЫХ ВЕЗИКУЛ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЭМ

AUTOMATED PROCESSING OF TEM IMAGES OF EXTRACELLULAR VESICLES

Никишин И.И.¹, Чевкина Е.М.², Скрябин Г.М.², Багров Д.В.¹ Nikishin I.I.¹, Tchevkina E.M.², Scriabin G.M.², Bagrov D.V.¹ *Россия, МГУ им. М.В.Ломоносова, биологический факультет, ii.nikishin@bio.msu.com Россия, НМИЦ онкологии им. Н.Н. Блохина*

Внеклеточные везикулы (ВВ) — это частицы с диаметром от 50 нм до нескольких мкм, окруженные липидным бислоем, секретируемые клетками во внеклеточное пространство. Наибольший интерес представляют ВВ, выделяемые клетками человека. Везикулы играют значительную роль в развитии некоторых заболеваний, в том числе онкологических, а также в регуляции физиологических процессов [1]. Просвечивающая микроскопия (ПЭМ) является основным методом изучения морфологии внеклеточных везикул. Она необходима для контроля чистоты препаратов ВВ, измерения размеров ВВ и их классификации [2].

Большие наборы ПЭМ-изображений, полученных в экспериментах с везикулами, требуют автоматизированной обработки. Проблема обнаружения, классификации и характеризации частиц на изображениях может быть решена с помощью сверточной нейронной сети. Мы разработали консольное приложение, которое автоматизирует и упрощает анализ ПЭМ-изображений ВВ. Разработанная нами сеть преобразует изображение ПЭМ в вероятностную карту, которая детектирует и классифицирует частицы внеклеточных везикул (рис.1). Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис.1 Результат детектирования типовых везикул на участке кадра. Зеленый контур показывает границу везикулы, красный контур показывает аппроксимация эллипсом.

Для задачи распознавания была выбрана нейронная сеть Mask RCNN. В обучающую выборку входило 1340 частиц на 50 снимках. Программа позволила построить распределение по размерам (диаметрам) везикул, измерить их геометрические характеристики (периметр, площадь, коэффициент сферичности). Наш подход помогает сократить время анализа отдельного изображения с 3-10 минут (это типичное время, которое требуется при обработке изображений вручную с использованием программного обеспечения ImageJ или FiJi); до 10-20 секунд.

Наше программное обеспечение будет полезно для автоматической обработки изображений ПЭМ везикул.

Наше исследование поддержано грантом РФФИ, проект № 19-34-90148.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- J. Rezaie, S. Ajezi, Ç.B. Avci, M. Karimipour, M.H. Geranmayeh, A. Nourazarian, E. Sokullu, A. Rezabakhsh, R. Rahbarghazi, Exosomes and their Application in Biomedical Field: Difficulties and Advantages, Mol. Neurobiol. 55 (2018) 3372–3393. doi:10.1007/s12035-017-0582-7.
- 2. P. Cizmar, Y. Yuana, Detection and Characterization of Extracellular Vesicles by Transmission and Cryo-Transmission Electron Microscopy, in: 2017: pp. 221–232. doi:10.1007/978-1-4939-7253-1_18.

ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ OBTAINING FUNCTIONAL SURFACE LAYERS BY MAGNETRON SPUTTERING

Новикова Д.А., Попова А.Д., Сударчикова М.А., Севостьянов М.А., Насакина Е.О.

Novikova D.A., Popova A.D., Sudarchikova M.A., Sevostyanov M.A., Nasakina E.O.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт

металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, kvazy94@rambler.ru

В современном мире искусственные материалы и покрытия в медицине имеют огромное значение в жизнедеятельности человека. Наука сделала огромный прорыв и уже невозможно представить области медицины, в которых не использовались бы функциональные материалы. Создаются различные эндопротезы, стенты, имплантанты, требующие особое внимание к процессам биосовместимости [1]. Совершенствование технологий требует применения конструкционных материалов способных отвечать жестким требованиям эксплуатации. Эти задачи могут быть решены с помощью нанесения специальных функциональных покрытий.

Вакуумные технологии являются одними из перспективных методов получения покрытий. Явным преимуществом обладает метод магнетронного распыления в связи с высокой производительностью и универсальностью, равномерностью нанесения и чистотой получаемых покрытий [2].

Большую роль в качестве получаемых слоев оказывают параметры процесса, такие как время распыления, дистанция между распыляемой мишенью и подложкой, мощностью процесса. Поэтому необходимо понимание закономерностей формирования поверхностных слоев при варьируемых условиях процесса, что позволит прогнозировать получаемые результаты и наносить более сложные композиции.

Далеко не все металлы пригодны для применения в медицинской сфере по ряду причин. Применение титана и тантала в качестве материалов, формирующих поверхностный слой, обеспечивает прочность, коррозионную стойкость, износостойкость функционального покрытия, а главное — совершенную нейтральность в биологическом отношении [3-4].

Целью данной работы является получение и исследование закономерностей формирования поверхностных монослоев титана и тантала на никелиде титана методом магнетронного распыления.

В качестве основы использовали проволочные и пластинчатые образцы из наноструктурированного никелида титана состава 55,91 мас. % Ni — 44,03 мас.% Ti с обработанной поверхностью. В качестве материала поверхностного слоя использовали химически чистый титан и тантал (99,6 ат. %), вне зависимости от параметров процесса формирующий единственную фазу, что облегчает идентификацию результатов.

Создание функциональных покрытий проводилось на установке BYKY Multi tool TORR International — многофункциональной системе высокого вакуума с использованием магнетронного распыления в газовой среде аргона при рабочем и остаточном давлениях ~ 0,4 и 4х10⁻⁴ Па. При получении поверхностных слоев варьировались следующие параметры процесса:

- Мощность напыления (I ≈ 370 1100 мА, U ~ 360 700 В),
- время распыления t = 5 120 мин,
- дистанция напыления (расстояние от распыляемой мишени до поверхности подложки) 100 250 мм.

Морфологию и послойный элементный состав поверхности материалов исследовали на растровом электронном микроскопе (СЭМ) TESCAN VEGA и электронном Оже-спектрометре JAMP-9500F.Послойный элементный состав, полученных функциональных покрытий, представляет собой: «оксидный слой — поверхностный слой — переходный слой — основа». Толщина поверхностного слоя при времени напылении 30 мин, мощности 70% и дистанции напыления 150 мм не превышает 1 мкм.

При варьировании параметров были установлены следующие закономерности: с увеличением времени, мощности распыления и уменьшением дистанции напыления толщина металлического поверхностного слоя нелинейно возрастает, но с определенного момента наблюдается либо незначительный рост, либо отсутствие изменения переходного и поверхностного слоев. Также с определенного этапа наблюдается больший расход мишени и увеличивается вероятность загрязнения поверхности покрытия.

Работа выполнена при поддержке РФФИ по проекту № 19-08-00642 А.

- 1. Гюнтер В.Э. Искусственные материалы и проблемы их биосовместимости с тканями организма / В.Э. Гюнтер // Материалы с памятью формы и новые технологии в медицине. Томск, 2007 С. 4-12.
- 2. Кузьмичев А.И. Магнетронные распылительные системы. Кн. 1. Введение в физику и технику магнетронного распыления. Киев: Аверс, 2008. 244 с.

- 3. Шишикин А. Металлы и их свойства // Зубной техник 2005 №3 С. 16-17.
- Сударчикова М.А., Насакина Е.О., Каплан М.А., Баскакова М.И., Царева А.М., Устинова Ю.Н., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г. Механические характеристики композиционного материала "никелид титана - титан - хитозан". Сборник материалов международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития» 2019. С. 100-102.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ ПЛЕНКИ И ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА И СОЛЕЙ КАЛЬЦИЯ BIOCOMPATIBLE FILMS AND FIBERS BASED ON CALCIUM SALTS

Перанидзе К.Х.¹, Сафронова Т.В.¹, Казакова Г.К.¹, Кильдеева Н.Р.², Черногорцева М.В.² Peranidze K.Kh., Safronova T.V., Kazakova G.K., Kil'deeva N.R., Chernogortseva M.V. ¹ Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, perika5@mail.ru ² Россия, РГУ имени А.Н. Косыгина, kildeeva@mail.ru

В настоящий момент одной из центральных проблем медицинского материаловедения является создание материалов, предназначенных для устранения дефектов костных тканей. Это объясняется прежде всего тем, что существующие биоматериалы, которые могут быть использованы в качестве имплантатов в конструкциях тканевой инженерии, а также в качестве субстратов для культивирования клеток или в качестве носителей лекарственных средств для стимулирования остеосинтеза, являются не совершенными [1]. Поэтому поиск новых материалов данного назначения и разработка технологии их производства привлекают внимание исследователей по всему миру.

Неорганической основой синтетических биоматериалов выступают совместимые с организмом человека фосфаты кальция, способные поддерживать процессы остеосинтеза и образовывать связь с костной тканью, не вызывая при этом нежелательные реакции с тканями и межтканевыми жидкостями, а также отклик со стороны иммунной системы организма. Подобными свойствами обладают синтетические ортофосфаты кальция с мольным соотношением 0,5<Ca/P<1,67. Однако помимо заданного химического и фазового составов, биоматериалы должны обладать определенными механическими характеристиками (достаточной прочностью при сохранении упругости в местах контакта с костью пациента, что в большей степени относится к имплантатам), пористостью и морфологией поверхности, комфортной для пролиферации клеток [2].

Найти подход к решению данных материаловедческих проблем позволяют композиционные материалы с полимерной гидрофильной матрицей, которая может быть сформирована из гидрогеля поливинилового спирта [3], и синтетическими кальций-фосфатными / кальций-карбонатными наполнителями. Введение биорастворимой полимерной фазы, обладающей вязкоупругими механическими свойствами, позволит создать обратимо деформирующийся композиционный материал. Кроме того, полимерная фаза делает возможным создание новых классов биоматериалов (волокон, пленок) с широкими областями применения и позволяет использовать новые способы их получения, например, электроформование (electrospinning) и другие виды бесфильерного формования.

В связи с этим целью данной работы являлось получение композиционных материалов в системе соли кальция — поливиниловый спирт в виде волокон, пленок и объемных материалов. Основными задачами в ходе исследований стали: изучение физико-химических свойств полимера, синтез и исследование свойств солей кальция и суспензий на основе фосфатов и карбонатов кальция в вязкой среде полимера, а также характеристика полученных образцов пленок и волокон, включающих полимерную матрицу поливинилового спирта с наполнителем.

В ходе настоящей работы было получено несколько серий образцов фосфатов кальция в виде пленок, содержащих фазы брушита CaHPO₄·2H₂O и монетита CaHPO₄. Характерные размеры пластинчатых частиц кальций-фосфатного наполнителя, согласно данным сканирующей электронной микроскопии, составили от 30 до 160 мкм, что затрудняло процесс волокнообразования и свидетельствовало о создании условий кристаллического роста во время сушки пленок.

Ниже представлены данные сканирующей электронной микроскопии, полученные для композитной пленки на основе поливинилового спирта и синтетического брушитного наполнителя.



Рис.1 Микроструктура пленки, содержащей CaHPO4·2H₂O наполнитель.

Также в ходе исследований был проведен ряд синтезов в системе фосфат кальция — карбонат кальция на основе наноразмерных порошков, предварительно полученных в водных растворах. Фазовый состав пленок и волокон, полученных в данной системе, свидетельствует о наличии фаз гидроксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ и брушита, а также карбоната кальция модификаций кальцит и ватерит. Волокна с кальций-фосфатным, наполнителем, полученные методом электрофомования, согласно данным атомно-силовой микроскопии, имеют толщину от 0,27 до 1,9 мкм с вкраплениями частиц диаметром до 5 мкм.

Изучение физико-химических свойств поливинилового спирта различной молекулярной массы и степени гидролизf, используемого в качестве полимерной матрицы, позволило выявить оптимальные условия электроформования.

Таким образом, были получены новые композиционные материалы на основе поливинилового спирта и синтетических фосфатов кальция в форме пленок и волокон, которые могут быть использованы в качестве композитной основы в конструкциях тканевой инженерии для устранения дефектов костной ткани.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ 18-29-17059 и 18-29-11079. Исследования проводили с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета.

- 1. Winkler T., Sass F.A., Duda G.N., Schmidt-Bleek K., A review of biomaterials in bone defect healing, remaining shortcomings and future opportunities for bone tissue engineering: The unsolved challenge // Bone & Joint Research, 2018, volume 7. P.232-243.
- 2. Okamoto M., John B., Synthetic biopolymer nanocomposites for tissue engineering scaffolds // Progress in Polymer Science, 2013,volume 38. P.1487-1503.
- 3. Chang W., Mu X., Zhu X., Ma G., Li C., Xu F., Nie J., Biomimetic composite scaffolds based mineralization of hydroxyapatite on electrospun calcium-containing poly (vinyl alcohol) nanofibers // Materials Science and Engineering, 2013, volume 33. P.4369-4376.

РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ БИОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СВОЙСТВ

DEVELOPMENT OF FUNCTIONAL BIOMATERIALS BASED ON HYDROXYAPATITE AND STUDY OF THEIR PROPERTIES

Переверзев Д.И.^{1,2}, Богданова Е.А.¹, Гиниятуллин И.М.^{1,2} Pereverzev D.I., Boqdanova E.A., Giniyatullin I.M.

¹Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела Уральского отделения PAH, e-mail chemi4@rambler.ru

²Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина

В ИХТТ УрО РАН ведутся исследования, направленные на отработку технологических условий получения, отбор исходных порошковых материалов и способов их синтеза, позволяющих решить проблему создания упрочненной на основе гидроксиапатита (ГАП). В работе используется ГАП, полученный осаждением из раствора, обладающий хорошо развитой поверхностью, высокой степенью дисперсности и узким распределением агрегатов по размерам [1, 2]. Повысить прочность ГАП-керамики возможно путем ее армирования дисперсными частицами неорганических соединений [3-6]. В работе в качестве армирующих добавок использовали биоинертный ZrO₂ – для улучшения механических свойств ГАП; химически инертный Al₂O₃ – для упрочнения ГАП; биологически резербируемый SiO₂ – для индуцирования твердотельных диффузионных реакций.

Синтез дисперсно-упрочненных композиционных материалов проводили путем механохимической активации осажденного ГАП [1] и армирующего компонента (10; 15; 20 и 30 мас.%) в вибрационной мельнице MLW 4000 KM 1. Из полученных порошковых материалов сухим прессованием были сформованы таблетки. Для прессования использовался ручной гидравлический пресс и стальная пресс-форма (прессование без выдержки с максимальным давлением в пресс-форме 20 МПа). Отжиг исследуемых образцов производили в муфельной печи Nabertherm L 9/11 в интервале температур 200—1000°C с шагом 200°C при скорости нагрева 10°C/мин, охлаждение до комнатной температуры проводилось с печью. Исходные вещества и полученные композиты исследовали методами рентгенофазового (Shimadzu XRD 700, ДРОН-2,0), дифференциально термического и термовесового (Thermoscan-2, ООО «Аналитприбор») и дисперсионного (универсальный лазерный экспресс анализатор распределения размеров частиц Horiba LA-950) анализа. Изучены прочностные свойства материалов (микротвердомер ПМТ-3), оценены линейная усадка и убыль массы, происходящие в процессе спекания.

В результате проведенных исследований установлено, что все используемые в работе в качестве армирующих добавок компоненты оказывают влияние прочностные характеристики ГАП. Полученные данные представлены в таблице 1.

Установлено, что в области температур 800-1000°С в случае композитов SiO₂*nH₂O—ГАП максимальными прочностными характеристиками обладает образец, содержащий 15 мас.% SiO₂. В двойной системе AI₂O₃—ГАП оптимальным содержанием, способствующим повышению прочностных характеристик является образец, содержащий ~15 мас.% AI₂O₃. Упрочнение двойных композитов ZrO₂—ГАП достигает макисмального значения при введении ~10 мас.% армирующей добавки.

Данные композиты являются перспективным для дальнейших исследований с целью получения биоматериалов на основе ГАП с высокими прочностными характеристиками.

Иссполный образон	Твердость по Виккерсу (HV)					
исследуемый образец	25°C	200°C	400°C	600°C	3°008	1000°C
ГАП	52	71	53	75	87	183
ZrO ₂	38	40	74	64	67	101
10%ZrO ₂ —ГАП	33	73	63	143	104	270
15%ZrO ₂ —ГАП	37	68	114	147	102	158
20%ZrO ₂ —ГАП	38	71	91	134	113	97
30%ZrO ₂ —ГАП	45	62	92	111	77	93
AI_2O_3	35	63	33	56	68	197
10%AI ₂ O ₃ —ГАП	46	46	63	84	106	187
15%АІ₂О₃–ГАП	40	86	83	95	105	280
20%AI ₂ O ₃ —ГАП	33	44	66	124	73	275
30%AI ₂ O ₃ —ГАП	36	60	62	136	106	205
SiO ₂ *nH ₂ O	30	59	42	49	103	247
10%SiO₂*nH₂O–ГАП	47	62	84	124	121	227
15%SiO₂*nH₂O–ГАП	43	60	79	118	152	277
20%SiO ₂ *nH ₂ OГАП	26	42	65	77	89	134
30%SiO ₂ *nH ₂ OГАП	22	34	64	62	86	146

Таблица 1. Микротвердость композитов на основе ГАП с армирующей добавкой при различных температурах

Работа выполнена в соответствии с государственным заданием и планами НИР ИХТТ УрО РАН.

- 1. Сабирзянов Н.А., Богданова Е.А., Хонина Т.Г., Способ получения суспензии гидроксиапатита /Патент РФ №2406693, 2010, Бюл. № 35, 5с.
- Разгуляева В.М., Гиниятуллин И.М., Переверзев Д.И., Богданова Е.А., Разработка перспективных композиционных материалов на основе гидроксиапатита /Инновационные материалы и технологии: материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых – Минск: БГТУ, 2019, с. 400-403.
- 3. Баринов С.М., Комлев В.С., Биокерамика на основе фосфатов кальция. М.: Наука, 2006. 204 с.
- Kim H-W., Noh Y-J., Koh Y-H., Kim H-E., Kim H-M., Effect of CaF₂ on Densification and Properties of Hydroxyapatite–Zirconia Composites for Biomedical Applications // Biomaterials, 2002, V.23, p. 4113– 4121.
- 5. Htun Z.L., Ahmad N., Thant A.A., Noor A-F.M., Characterization of CaO-ZrO₂ Reinforced Hap Biocomposite for Strength and Toughness Improvement // Procedia Chemistry, 2016, V.19, p. 510–516.
- 6. Karimi E., Khalil-Allafi J., Khalili V., Electrophoretic Deposition of Double-Layer HA/AI Composite Coating on NiTi // Materials Science and Engineering C, 2016, V.58, p. 882–890.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАСПАДА НИТРОЗИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА С ТИОСУЛЬФАТНЫМИ ЛИГАНДАМИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

STUDY OF THE DECOMPOSITION OF NITROSYL IRON COMPLEX WITH THIOSULFATE LIGANDS IN AQUEOUS SOLUTIONS

Покидова О.В.¹, Емельянова Н.С.^{1,2}, Психа Б.Л.¹, Куликов А.В.^{1,2}, Санина Н.А.^{1,2,3}, Котельников А.И.^{1,2} Pokidova O.V., Emel'yanova N.S., Psikha B.L., Kulikov A.V., Sanina N.A., Kotelnikov A.I.

¹ Россия, Институт проблем химической физики РАН, pov@icp.ac.ru

² Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, sanina@icp.ac.ru

³ Россия, Научно-образовательный центр «Медицинская химия» Московского государственного областного университета, sanina@icp.ac.ru

Нитрозильные комплексы железа (НКЖ) являются синтетическими моделями активных центров нитрозильных [Fe-S] белков – природных "депо" монооксида азота (NO) и представляют огромный интерес для дизайна новейших лекарственных препаратов в качестве потенциальных доноров NO. Они имеют ряд преимуществ перед другими классами NO-доноров, связанных с наличием в их структуре двух фармакофрагментов (NO-групп и функциональных тиолигандов), с отсутствием необходимости их активации для генерации NO, с действием при низких терапевтических дозах. Исследуемый в данной работе комплекс 1 представляет собой водорастворимую натриевую соль, в состав которой входит железонитрозильный дианион состава [Fe₂(S₂O₃)₂(NO)₄]². Его структура представлена на рисунке 1 [1]. Показано, что комплекс 1 является более эффективным донором NO по сравнению с NONOaтом – диэтилентриамином [2], а также проявляет вазодилататорную [3] и антиметастатическую активности [2].



Рис. 1 Пути трансформации комплекса 1 в водном анаэробном растворе

Известно, что пути трансформации НКЖ в водных растворах, в частности их способность генерировать NO, зависят от присутствия кислорода [4]. В связи с этим, целью настоящей работы явилось изучить распад комплекса 1 в водном аэробном и анаэробном растворах и определить роль кислорода в данном процессе.

Механизм трансформации комплекса 1 в Трис-HCI буфере, pH 7.0 анализировался методами UV-Vis спектрофотометрии, ЭПР-спектроскопии, с помощью сенсорного электрода, реакции Грисса, методами кинетического и квантово-химического моделирования.

Была сформулирована следующая модель анаэробного распада комплекса 1:

Комплекс 1 $\xleftarrow{k_1,k_{-1}} P_1 + NO;$ $P_1 \xleftarrow{k_2,k_{-2}} P_2 + NO;$ Комплекс 1 $\xrightarrow{k_3} P_3$

На рисунке 1 приведены структуры соединений, которые, согласно квантово-химическим расчетам, являются продуктами распада комплекса 1. При отрыве первого NO-лиганда от комплекса 1 (верхний путь, рисунок 1, продукт P₁) комплекс стабилизируется за счет координации SO₃ группы на атоме Fe. Аналогичный процесс наблюдаем при отрыве второй NO группы с соседнего Fe(NO)₂-фрагмента (верхний путь, рисунок 1, продукт P₂). NO-донорная активность определена с помощью сенсорного электрода, получены следующие значения констант: $k_1 = 4.8 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$; $k_1 = 1.6 \cdot 10^6 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$; $k_2 = 5.0 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$; $k_2 = 1.3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

По данным УФ-Вид спектрофотометрии комплекс 1 имеет две интенсивные полосы на 310 и 360 нм. Согласно квантово-химическим расчетам, уменьшение их интенсивности во времени связано с внутримолекулярной изомеризацией комплекса 1, в результате которой образуется продукт P₃. Его структура приведена на рисунке 1 (нижний путь). В соответствии с предложенной схемой распада комплекса 1, изменение оптической плотности его раствора во времени можно представить в виде: A(t) = (ϵ_1 [комплекс 1] + ϵ_2 [P₃]). Среднее значение константы скорости реакции трансформации комплекса 1 в продукт P₃: k_3 = (8,8±2)·10⁻⁵ c⁻¹.

На следующем этапе был изучен процесс распада комплекса 1 в присутствии кислорода. Установлено, что спектр комплекса 1, записанный сразу после растворения, не имеет максимумов поглощения при 310 и 360 нм, характерных для биядерных НКЖ. Это свидетельствует о том, что в присутствии кислорода комплекс не сохраняет своей исходной структуры и быстро переходит в продукты. Действительно, анализ аэробного раствора комплекса методом ЭПР-спектроскопии показал наличие ЭПР сигнала с g=2.03, характерного для моноядерных фрагментов [5], что свидетельствует об их образовании в процессе распада исходного биядерного комплекса 1. При этом максимальная концентрация моноядерных комплексов в пять раз меньше исходной концентрации биядерного комплекса 1. Таким образом, исходный комплекс 1 в аэробных условиях распадается по нескольким направлениям.

Согласно квантово-химическим расчетам комплекс 1 может окисляться, отдавая 2 электрона, при этом происходит разрыв S-S связи с отщеплением SO₃²⁻ (верхний путь, рисунок 2). При реализации данного пути следует ожидать более интенсивное выделение NO в присутствии кислорода. Действительно, анализ NO-донорной активности комплекса 1 показал, что в процессе окисления, он становится более эффективным донором NO. Исходя из этого, можно предположить, что частично комплекс 1 распадается именно по этому пути. Кроме того, расчеты показали, что молекула кислорода в реакции с биядерным комплексом 1 способна реагировать и с Fe-S связью в кластере Fe₂S₂ (нижний путь, рисунок 2). Причем такой процесс очень выгоден, образующийся продукт лежит ниже по энергии, чем исходный комплекс, на 25.9 ккал/моль. Однако, в водном растворе он достаточно легко разлагается на моноядерные продукты, который дают ЭПР сигнал (нижний путь, рисунок 2).

Исходя из проделанной работы, можно заключить, что кислород играет важную роль в процессе распада комплекса 1. В его присутствии может происходить сразу несколько процессов: окисление комплекса, внедрение кислорода по Fe-N и по Fe-S связям. NO-донирование, с одной стороны, активируется образованием окисленной формы исходного комплекса, с другой стороны, внедрение по Fe-S связи молекулы кислорода переводит комплекс в неактивную форму.



Рис. 2 Пути трансформации комплекса 1 в водном аэробном растворе

Таким образом, примененный в данной работе комплексный подход с использованием современных физико-химических и теоретических методов позволил описать процесс трансформации анионного биядерного комплекса 1 *in vitro* в различных условиях и предложить строение основных метаболитов, образующихся в водных растворах в результате его распада.

Работа выполнена по теме Государственного задания, № государственной регистрации № АААА-А19-119071890015-6.

- 1. Sanina N.A., Aldoshin S.M., Rudneva T.N., Golovina N.I., Shilov G.V., Shul'ga Yu.M., Martynenko V.M., Ovanesyan N.S., Synthesis and Solid-Phase Transformations of Fe Nitrosyl Complex Na₂[Fe₂(S₂O₃)₂(NO)₄]·4H₂O//Russian Journal of Coordination Chemistry, 2005, V. 31. № 5. P. 323-328.
- Sanina N.A., Rudneva T.N., Sulimenkov I.V., Konovalova, N.P. Sashenkova T.E., Aldoshin S.M., Antitumor activity of iron nitrosyl complexes: New donors of nitrogen monoxide//Ross Khimicheskii Zhurnal, 2009, V. 53. P. 164–171.
- 3. Sanina N.A., Serebryakova L.I., Shul'zhenko V.S., Pisarenko O.I., Rudneva T.N., Aldoshin S.M., Patent RF № 2460531, 2012.
- 4. Banerjee A., Sen S., Paul A., Theoretical Investigations on the Mechanistic Aspects of O₂ Activation by a Biomimetic Dinitrosyl Iron Complex//Chemistry–A European Journal, 2018, V. 24. № 13. P. 3330-3339.
- 5. Vanin A.F., Serezhenkov V.A., Mikoyan V.D., Genkin M.V., The 2.03 signal as an indicator of dinitrosyl–iron complexes with thiol-containing ligands//Nitric oxide, 1998, V. 2, P. 224-234.

ВЛИЯНИЕ ТКАНЕСПЕЦИФИЧЕСКОГО МАТРИКСА НА СОХРАННОСТЬ И ЖИЗНЕСПОСОБНОСТЬ ОСТРОВКОВ ЛАНГЕРГАНСА В УСЛОВИЯХ *IN VITRO* THE INFLUENCE OF A TISSUE-SPECIFIC MATRIX ON THE SAFETY AND VIABILITY OF LANGERGANS ISLANDS IN VITRO STUDY

Пономарева А.С., Баранова Н.В., Кирсанова Л.А., Милосердов И.А., Севастьянов В.И. Ponomareva A.S., Baranova N.V., Kirsanova L.A., Miloserdov I.A., Sevastianov V.I. *Россия, ФГБУ «Национальный медицинский исследовательский центр трансплантологии и искусственных органов им. акад. В.И.Шумакова» Минздрава России, a.s.ponomareva@qmail.com*

При разработке биоинженерного эквивалента поджелудочной железы (ПЖ) перед исследователями встает вопрос о выборе подходящего матрикса-носителя для обеспечения жизнеспособности и функциональной активности инсулин-продуцирующих клеток или изолированных островков Лангерганса (ОЛ). В качестве матриксов используют материалы различной природы, обладающие определенными физико-механическими, биологическими и функциональными свойствами, такими как биосовместимость, в том числе, отсутствие иммуногенности, механическая прочность и эластичность, способность к биодеградации и т.д. [1]. Важным свойством матриксов для тканевой инженерии является имитация сигналов нативной микросреды, т.е. тканеспецифичность.

Не вызывает сомнения тот факт, что наиболее подходящим для клеток остается «родной» матрикс с характерными особенностями структуры и состава. Для получения тканеспецифического матрикса органы и ткани подвергают децеллюляризации для удаления ДНК, клеточного материала и клеточных поверхностных антигенов с помощью ряда методов, использующих химическую, ферментативную или механическую обработку [2]. Протоколы децеллюляризации должны быть разработаны с учетом таких факторов, как плотность и толщина исходной ткани, количество клеток, содержание липидов. Так же, учитывая, насколько существенную роль играет внеклеточный матрикс (ВКМ) в обеспечении жизнеспособности и функционировании ОЛ [2], в процессе децеллюляризации важно не только освободить матрикс от клеточного компонента, но и, по возможности, максимально сохранить неизменными структуру и состав ВКМ.

Матрикс поджелудочной железы как целого органа был получен от мышей, крыс, свиней и человека [2]. Однако восстановление сосудистой сети таких интактных децеллюляризованных каркасов органов является сложной задачей. Альтернативный подход, который особенно актуален для эндокринного трансплантата островков, заключается в объединении клеток с децеллюляризованным матриксом, полученным из фрагмента поджелудочной железы [2]. Такая стратегия может быть перспективна для приложений тканевой инженерии изза простоты ее использования.

Ранее нами была показана возможность получения тканеспецифического матрикса поджелудочной железы — ДПЖ-матрикса, используя для децеллюляризации небольшие фрагменты поджелудочной железы человека [3].

Целью данной работы было исследование влияния тканеспецифического ДПЖ-матрикса на жизнеспособность ОЛ по сравнению с монокультурой островков.

В работе использовали хвостовую часть ПЖ, полученную в результате мультиорганного забора органов посмертных доноров (n=7) и непригодную для трансплантации (возраст доноров 34-63 года).

Протокол децеллюляризации включал в себя 3 цикла замораживания до -80°С и оттаивания до +37°С фрагментов ПЖ с последующим механическим измельчением ткани (2x1x1 мм) и обработкой в условиях постоянного перемешивания в трех сменах буферного раствора (pH = 7,4), содержащего растворы 0,1% додецилсульфата натрия и повышающуюся концентрацию Тритона X100 (1, 2 и 3%, соответственно). Для контроля эффективности децеллюляризации проводили рутинное окрашивание образцов матрикса гематоксилином и

эозином, DAPI, на общий коллаген (метод Массона), на эластические волокна (метод Унны-Тенцера) и иммуногистохимическим методом выявляли коллаген 1 типа. Дополнительно, определяли количество ДНК в нативной и децеллюляризованной ткани ПЖ, исследовали цитотоксичность полученных образцов матрикса методом прямого контакта.

Для выделения ОЛ использовали методику, разработанную на основе модифицированных классических протоколов с использованием коллагеназы [4]. Небольшой фрагмент из хвостовой части ПЖ обкалывали раствором коллагеназы с активностью 225 ед/г ткани, механически измельчали и инкубировали при 37°С в термостате, после чего фильтровали. Для получения изолированных ОЛ был подобран режим центрифугирования. ОЛ идентификацировали окрашиванием дитизоном. Жизнеспособность оценивали с помощью набора LIVE/DEAD® Cell Viability Kit, позволяющего одновременно определять живые и мертвые клетки посредством двойного флуоресцентного окрашивания.

Культивирование ОЛ осуществляли в стандартных условиях в суспензионной культуре — контрольная группа и в присутствии ДПЖ-матрикса — опытная группа, проводя регулярные наблюдения в инвертированном микроскопе.

Образцы децеллюляризованной ПЖ, использованные в эксперименте, были представлены в виде очищенного тонковолокнистого матрикса (Рис. 1) в котором при окрашивании по методу Массона отчетливо выявляли синие коллагеновые волокна. Проведенное иммуногистохимическое окрашивание также подтвердило наличие в составе ВКМ коллагена I типа, являющегося важнейшей составляющей матрикса панкреатической ткани. При окрашивании орсеином выявляли красно-коричневые эластические волокна. Данные результаты свидетельствуют о сохранности основных фибриллярных белков матрикса панкреатической ткани.



Рис. 1. Гистологическая картина децеллюляризованной поджелудочной железы. А — окрашивание по методу Массона. Б — иммуногистохимическое окрашивание на коллагена I типа. ×100

Сохранившиеся клетки и отдельные клеточные ядра в образцах не были обнаружены. Специфическое окрашивание с DAPI подтверждало отсутствие клеточных ядер и фрагментов ядерного материала в матриксе. Количественный анализ показал, что после децеллюляризации поджелудочной железы удалось в значительной степени (p<0,05) очистить ткань от ДНК: содержание ДНК снизилось с 14782,2±319,9 нг/мг ткани до 12,6±0,9 нг/мг ткани (Pис. 2), что составляет 0,1 % ДНК и свидетельствует о высокой эффективности разработанного протокола децеллюляризации и низкой иммуногенности полученного матрикса, соответственно.

Секция II: Биоматериалы и технологии





Рис. 2. Сравнительный анализ количественного содержания ДНК в нативной и децеллюляризованной ткани поджелудочной железы

Цитотоксичность образцов в виде фрагментов децеллюляризованного матрикса поджелудочной железы оценивали согласно межгосударственному стандарту ГОСТ ISO 10993-5-2011 в условиях *in vitro* методом прямого контакта на культуре фибробластов мыши линии L929. Проведенные исспытания показали, что образцы матрикса не оказывают цитотоксического действия.

Использованная модифицированная методика выделения ОЛ позволила получить значительное количество островков разных размеров. Наблюдаемые в инвертированном микроскопе ОЛ имели преимущественно округлую форму с гладкой поверхностью. На поверхности некоторых островков обнаруживались шероховатости, образованные остатками окружающей экзокринной ткани.

Окрашивание дитизоном придавало островкам оранжево-красный цвет, что позволило идентифицировать ОЛ, при этом остатки ацинарной ткани оставались неокрашенными.

Наблюдение в инвертированном микроскопе показало, что островки опытной и контрольной групп (Рис. 3 А, Б), в течение первых трех суток культивирования сохраняли первоначальные внешние характеристики. Прижизненное окрашивание LIVE/DEAD® продемонстрировало зеленую флуоресценцию островков, что подтверждает их жизнеспособность. Красную флуоресценцию проявляли преимущественно погибшие ацинарные клетки вокруг островков или в культуральной среде.

На 3 сутки культивирования наблюдали сохранение формы и целостности островков опытной группы. В контрольной группе некоторые ОЛ были подвержены разрушению, было обнаружено появление полостей и признаки фрагментации, наряду с живыми, появление погибших клеток с красной флуоресценцией.

К 7 суткам культивирования большинство ОЛ контрольной группы имели неровную, бугристую поверхность и полости, в то время как островки, культивируемые с ДПЖ-матриксом, не обнаруживали морфологических признаков деструкции. Иммунофлуоресцентное окрашивание подтверждало сохранение жизнеспособности ОЛ в присутствии ДПЖ-матрикса.



Рис. 3. А – островки Лангерганса человека в монокультуре. Б – островки Лангерганса человека с ДПЖ-матриксом. ×100

На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что культивирование ОЛ с тканеспецифическим ДПЖ-матриксом обеспечивает для островков сходное с нативным ВКМ микроокружение, способствует сохранению целостной структуры островков и пролонгированию их жизнеспособности *in vitro* в течение 7 суток. В то же время при монокультивировании в стандартных условиях (без добавления матрикса) культуры ОЛ к 7 суткам инкубации претерпевали деструктивные изменения.

- Сургученко В.А., Матриксы для тканевой инженерии и гибридных органов//Биосовместимые материалы (учебное пособие). Под ред. В.И. Севастьянова и М.П. Кирпичникова. Изд-во «МИА», М., 2011 г., Часть II, глава 1, с. 199-226.
- Salvatori M., Katari R., Patel T., Peloso A., Mugweru J., Owusu K., Orlando G., Extracellular Matrix Scaffold Technology for Bioartificial Pancreas Engineering: State of the Art and Future Challenges//Journal of Diabetes Science and Technology, 2014, Vol. 8(1) 159–169.
- Пономарева А.С., Кирсанова Л.А., Баранова Н.В., Сургученко В.А., Бубенцова Г.Н., Басок Ю.Б., Милосердов И.А., Севастьянов В.И. Децеллюляризация фрагмента донорской поджелудочной железы для получения тканеспецифического матрикса//Вестник трансплантологии и искусственных органов. 2020;22(1):123-133.
- Ponomareva A.S., Kirsanova L.A., Baranova N.V., Bubentsova G.N., Miloserdov I.A., Volkova E.A., Sevastianov V.I.//A technique for separating viable islets of Langerhans from a fragment of human pancreatic tail. Russian J. of Transplantology and Artificial Organs. 2018; V.20(4):76-82.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ НА УРОВЕНЬ ИХ РЕНТГЕНОКОНТРАСТНОСТИ

STUDY OF THE INFLUENCE OF SURFACE LAYER PARAMETERS ON THE LEVEL OF THEIR X-RAY CONTRAST

Попова А.Д., Сударчикова М.А., Новикова Д.А., Конушкин С.В., Сергиенко К.В., Морозова Я.А., Баикин А.С., Колмакова А.А., Каплан М.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О.

Popova A.D., Sudarchikova M.A., Novikova D.A., Konushkin S.V., Sergienko K.V., Morozova Ya.A., Baikin A.S., Kolmakova A.A., Kaplan M.A., Kolmakov A.G., Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O.

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

Технология магнетронного распыления позволяет наносить на подложку тонкие плотные высокоадгезивные пленки, для чего используется диодный разряд в скрещенных полях. Приборы, применяемые для реализации данной задачи, называются распылительными системами или магнетронами. В настоящее время данный метод напыления, состоящий в том, что ионы, бомбардирующие поверхность мишени (катода), распыляют её, сопособствуя переносу вещества, получил широкое применение.

В конце 60-х годов прошлого века был изобретен NiTi сплав, состоящий из практически равного соотношения элементов, который почти сразу приобрел достаточную популярность во многих сферах деятельности за счет уникальных механических характеристик. Ограничением на использование никелида титана в хирургии является высокая токсичность Ni. Решением этой проблемы является нанесение биоинертного покрытия, которое защитило бы организм от попадания в него ионов никеля [1]. Требования к покрытию включают в себя также обеспечение целостности соединения во время механических нагрузок, возникающих в результате изменения формы объекта. При выборе метода модификации поверхности имплантата необходимо учитывать область его применения. Для хирургии требуются имплантаты с тонкими покрытиями, которые не разрушаются в ходе выполнения медицинской технологии. Кроме того, за счет поверхностной обработки можно увеличить малую рентгеноконтрастность изделия из NiTi, что немаловажно для имплантатов [2].

На данный момент ни одна из применяемых в промышленности технологий не позволяет получать покрытия на имплантатах, удовлетворяющие современным медико-техническим требованиям, в частности, сочетающих сочетающие в себе биологическую инертность, необходимые механические и трибологические характеристики, достаточную коррозионную и износостойкость, высокую адгезионную прочность. Однако при определённом комбинировании существующих технологий, доработке технологических операций и оборудования, становится возможным удовлетворение медико-технических требований.

Цель работы: создание биосовместимого материала на основе сплава NiTi с эффектом памяти формы и сверхэластичностью и поверхностным слоем из тантала для изделий медицинского назначения типа "Кавафильтр" со значительно повышенным комплексом эксплуатационных характеристик.

В соответствии с целью работы были поставлены следующие задачи:

1) Разработать технологию магнетронного напыления Та на сплав NiTi с целью получения достаточной рентгеноконтрастности полученного изделия.

2) Исследовать влияние технологических параметров на свойства полученных образцов и уровень их рентгеноконтрастности.

Теоретический расчёт линейного коэффициента ослабления был взят из ГОСТ 20426-82.

Линейный коэффициент ослабления для сложных веществ следует определять по формуле 1:

Секция II: Биоматериалы и технологии

$$\mu = \left[\frac{\mu_1}{\rho_1} \cdot \eta_1 + \frac{\mu_2}{\rho_2} \cdot \eta_2 + \dots + \frac{\mu_n}{\rho_n} \cdot \eta_n\right] \rho,$$
(1)

где $\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ - линейные коэффициенты ослабления излучения 1, 2,..., п элемента, входящего в состав сложного вещества;

 $\rho_1, \rho_2, \dots, \rho_n$ - плотность 1, 2, … , п элемента, входящего в состав сложного вещества; $\eta_1, \eta_2, \dots, \eta_n$ -относительная массовая доля 1, 2,…, п элемента, входящего в состав сложного вещества;

р - плотность сложного вещества.

Из полученных данных можно утверждать, что все полученные материалы обладают рентгеноконтрастностью, имея линейный коэффициент ослабления 50-80 см⁻¹ по мере увеличения толщины пленки.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00947-20-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Bansiddhi A., Sargeant T.D., Stupp S.I., Dunand D.C., Porous NiTi for bone implants // A review. Acta Biomater., 2008, V. 4. P. 773–782.
- 2. Navid A.A., Hodge A.M., Nanostructured alpha and beta tantalum formation—Relationship between plasma parameters and microstructure // Materials Science and Engineering A, 2012, Vol. 536. P. 49– 56.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ВЫДЕЛЕНИЯ БРИЛЛИАНТОВОГО ЗЕЛЕНОГО ИЗ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИЛАКТИДА, СФОРМИРОВАННОЙ ПО МЕХАНИЗМУ КРЕЙЗИНГА RESEARCH OF THE KINETICS OF ISOLATION OF BRILLIANT GREEN FROM THE NANOPOROUS POLYLACTIDE STRUCTURE FORMED BY THE CRASING MECHANISM

Поцелеев В.В, Трофимчук Е.С, Хавпачев М.А Potseleev.V.V., Trofimchuk E.S., Khavpachev A.M. *Россия, МГУ им. М.В. Ломоносова, poceleev01@yandex.ru*

В настоящее время развитие медицины направлено на улучшение качества жизни людей, что требует разработки и создания новых материалов. Одной из актуальных проблем является получение и внедрение в хирургическую практику имплантатов на основе полимеров, в состав которых включаются вещества, способные оказывать определенное биологическое действие при введении в ткани живого организма [1-3]. Биологическая активность таких материалов определяется составом биологических активных препаратов (БАП), которые вводятся в пленку различными методами.

Существует несколько способов получения таких материалов, однако наиболее эффективным и достаточно простым подходом выступает метод структурно-механической модификации полимерных пленок на основе аморфных и частично кристаллических полимеров по механизму крейзинга [4-6]. Суть данного метода заключается в том, что при определенных условиях растяжения полимера в жидких адсорбционно-активных средах (ААС) в его объеме формируется нанопористая структура, заполненная окружающей средой. Предварительное растворение модифицирующей добавки в ААС позволяет ввести в объем полимера практически любые, даже термодинамически несовместимые с ним добавки.

Биологически активные материалы должны быть нетоксичными, биосовместимыми и биоразлагаемыми. При этом очень важно, чтобы скорости биодеградации полимера и выделения добавки были сопоставимы. Скорость биодеградации зависит как от природы полимера, из которого он изготовлен, его молекулярных характеристик, так и структуры. Одним из таких перспективных полимеров, удовлетворяющих перечисленным требованиям, является полимер молочной кислоты — полилактид (ПЛ).

Очень важной задачей при создании подобных материалов является изучение особенностей выделения БАП, поскольку для лечения различных заболеваний и устранения повреждений в организме необходимы различные скорости и время выделения биоактивной добавки. В качестве биоактивных компонентов разрабатываемых наполненных материалов часто используют различные антисептические средства. Одним из основных аналитических инструментальных методов исследования в медицине и биохимии является УФ-видимая спектрофотометрия. С ее помощью определяют в различных биологических пробах содержание ферментов, гормонов, белков, витаминов, многих неорганических веществ, анализируют качественный и количественный состав мазков крови и т. д.

Целью данной работы является изучение кинетики выделения бриллиантового зеленого (БЗ) из структурно различных нанопористых пленок ПЛ в натрий-фосфатном буфере PBS при 37°С методом УФ-видимой спектроскопии. БЗ для данных исследований был выбран из-за его химической стойкости в процессе длительного эксперимента (2-3 месяца), а также надежной регистрации методом спектрофотометрии даже при очень низких концентрациях.

Наполненные пленочные материалы на основе ПЛ получали путем ориентационного растяжения исходных пленок в ААС до степеней деформации ε = 80% и 350% по механизму классического или делокализованного крейзинга со скоростью растяжения 25%/мин. В качестве ААС использовали водно-этанольные растворы (содержание этанола составляло 50 или 94 мас.%) и 5%-ный (насыщенный) водно-этанольный (94 мас.%) раствор БЗ.

Введение БЗ в пленки ПЛ осуществляли в процессе крейзинга (для образцов со степенью деформации 350%) или методом импрегнации пористых пленок насыщенным раствором БЗ. Полученные полимерные образцы, содержащие БЗ, высушивали, тщательно промывали в деионизированной воде и сушили до постоянной массы в стандартных условиях.

Исходные пленки ПЛ прозрачные и бесцветные. В результате одноосного растяжения в водно-этанольных растворах они становятся матово белыми и приобретают специфическую фибриллярно-пористую структуру по механизму крейзинга. В случае использования аморфных пленок ПЛ развитие пористой структуры происходит по механизму классического крейзинга [7, 8]. В этом случае до степени деформации ~50% крейзы (микротрещины) зарождаются и прорастают через все поперечное сечение. Затем до 250-300% происходит уширение крейзов и постепенный переход блочного полимера в крейзы. Одновременно с уширением крейзов происходит увеличение объемной пористости полимера до 50 об.% (рис. 1, кривая 1).

Деформация частично кристаллических пленок ПЛ в среде 94%-го водного раствора этанола протекает по механизму делокализованного крейзинга [9]. В этом случае зарождение и развитие пор происходит достаточно однородно по всему объему в межкристаллитных аморфных областях. На рис. 1, кривая 2 представлена зависимость эффективной объемной пористости кристаллической пленки ПЛ от ее степени деформации. Видно, что пористость также постепенно растет, достигая своего максимального значения около 40 об.%.

Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис. 1 Зависимость объемной пористости ПЛ от степени деформации в этаноле в случае классического (1) и делокализованного (2) крейзинга

Полученные пористые пленки ПЛ со степенью деформации 80% были исследованы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) (рис. 2(в, г)). Эти пористые пленки имеют открыто-пористую структуру и легко прокрашиваются растворами красителей (рис. 2(а)), что позволило заполнить их БЗ методом растворной импрегнации (пропиткой). При этом необходимо отметить, что для этих образцов краситель строго локализован в пределах крейзов и полностью отсутствует в областях блочного недеформированного полимера.



Рис. 2 (а, б) Оптические и (в, г) СЭМ-микрофотографии (а, в, г) пленок и (б) волокон ПЛ, деформированных на (а, в, г) 80 и (б) 350% в этаноле, содержащем 5 мас.% бриллиантового зеленого, по механизму (а-в) классического и (г) делокализованного крейзинга. На изображениях (в, г) представлены хрупкие сколы (объем) пленок.

Введение БЗ в пленки со степенью деформации 350%, обладающих частично сколлапсировавшей фибриллярно-пористой структурой, осуществляли путем ориентационной вытяжки исходных недеформированных полимерных образцов в водно-этанольном растворе, содержащем 5 мас.% БЗ. На рис.2(б) представлены оптические изображения поверхности и поперечного среза окрашенных волокон на основе ПЛ. Хорошо видно, что в процессе растяжения по механизму крейзинга волокно прокрашивается по всему сечению полимерного материала. Это указывает на объемное проникновение красителя в сформированную при крейзинге пористую структуру полимера.

В таблице 1 представлены характеристики полученных образцов пленок ПЛ, содержащих БЗ и в дальнейшем использованных для изучения кинетики выделения красителя.

Обозначение	Степень	Объемная			Толщина,
образца	деформации, %	пористость, %	Размер пор*, нм	Локализация пор	МКМ
Пленка-1	80	40%	15-25	В крейзах	70
Пленка-2	80	38%	10-20	По всему объему	50
Пленка-3	350	20%	10-15× 125	По всему объему	40

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов

* - размер пор определен методом малоуглового рентгеновского рассеяния, как описано в работах [30-32]

Для определения содержания БЗ в пленках ПЛ, деформированных по механизму крейзинга, методом спектрофотометрии полученные образцы были растворены в хлороформе, который является хорошим растворителем как для полимера, так и для красителя. На рис. 4 представлены полученные спектры растворов образцов, а также стандартных растворов известной концентрации. Видно, что спектр имеет два максимума при 629 и 429 нм и плечо при 584 нм. Для построения калибровочного графика использовали величины оптической плотности, близко лежащие к максимуму наиболее интенсивного пика (630 нм).



*Рис. 4 Зависимость оптической плотности растворов Б3 полученных при растворении полимерных образцов в CHCI*₃ и *стандартных растворов Б3.*

Результаты расчетов представлены в таблице 2. Видно, что массовое содержание БЗ в структурно различных образцах оказалось практически одинаковым и составило около 1 мас.%.

Образец	<i>М</i> (БЗ), мас.%
Пленка-1	1,04 ±0,12
Пленка-2	0,94 ±0,11
Пленка-3	1,19 ±0,14

Таблица 2. Массовое	содержание БЗ в	в полимерных образцах
---------------------	-----------------	-----------------------

Охарактеризованные полимерные образцы, содержащие около 1 мас.% БЗ, были исследованы на способность выделять функциональную добавку, обладающую антисептическими свойствами, в среду, моделирующую условия человеческого организма. В качестве такой среды был выбран натрий-фосфатный буферный раствор (PBS) с pH=7,4 и температура 37°C, которая поддерживалась в течение всего эксперимента.

На рис.5 представлены зависимости количества выделяемого из пленок и волокон БЗ от времени в окружающую среду (раствор PBS). Видно, что в первые дни только волокна интенсивно выделяют функциональную добавку — за первые 3 дня около 1 мкг. Далее концентрация БЗ в растворе PBS в течение трех недель остается практически постоянной. Из пленочных образцов первые 3 недели выделения БЗ практически не происходит. По-видимому, это связано с тем, что при сушке на поверхности образцов образуется достаточно плотный слой в результате коагуляции фибрилл. При этом уплотнение поверхностного слоя для образцов разной геометрии (волокно или пленка) может происходить по-разному, и для волокна он может быть менее плотным. Поэтому в первые дни выделение БЗ из волокон может происходить из наиболее доступного приповерхностного слоя.



Рис. 5 Зависимость количества БЗ, выделившегося из полимерных образцов в растворе PBS, от времени

Наиболее интенсивное выделение БЗ из полимерных образцов начинает происходить через три недели их выдерживания в растворе PBS. Возможно, это связано с тем, что фосфатный буфер является гидролитически активным. В результате протекания процессов гидролитической деструкции структура полимерных образцов постепенно разрыхляется и становится более доступной для раствора окружающей среды. Такой отложенный выход функциональной добавки может оказаться важным для случаев, когда необходимо, чтобы введенное лекарственное вещество начинало действовать не сразу, а по прошествии какого-то времени.

Были определены константы скоростей процесса выделения БЗ из пленок и волокон ПЛ после трех неделей выдерживания в растворе PBS при 37°С. На рис. 6 представлены значения масс выделившегося БЗ из различных образцов между 3-ей и 11-ой неделями и их аппроксимация линейными функциями. Видно, что точки для каждой зависимости достаточно хорошо описываются линейной функцией. Тангенс угла наклона каждой прямой представляет собой эффективную константу скорости процесса выделения добавки, значения которых представлены в таблице 3. Обнаружено, что наиболее интенсивное выделение БЗ происходит из пленочного образца ПЛ со степенью деформации 350%, наименьшая скорость — из волокон. Полученные различия могут быть связаны как со структурными особенностями образцов, так и с разной скоростью их гидролитической деструкции.

Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис. 6 Кинетические зависимости выделения БЗ из различных полимерных образцов от времени между 3 и 11 неделями выдерживания в буфере PBS при 37°C

Таблица З.	Эффективные	константы ско	рости выделени	я БЗ из	полимерных	образцов
- / -			F			

	Эффективная константа
Образец	скорости, мкг/нед
Волокно	0,10
Пленка-1	0,16
Пленка-2	0,23
Пленка-3	0,61

Таким образом, полученные в данной работе с использованием структурно-механической модификации по механизму крейзинга пленки и волокна ПЛ, содержащие функциональную добавку, могут быть перспективными для использования в медицине в качестве биорезорбируемых шовных материалов и имплантатов с биологической (например, антимикробной) активностью и контролируемыми сроками выделения функциональной добавки, в том числе с отложенным действием.

- 1. King M.W., B.S. Gupta, R. Guidoin // Biotextiles as Medical Implants, Eds. 2013. 704.
- Joseph B., George A., Gopi S., Kalarikkal N., Thomas S. // International Journal of Pharmaceutics. 2017. 454– 466.
- 3. Zhang, Y., Liu, X., Zeng, L., Zhang, J., Zuo, J., Zou, J., Ding, J. // Chen. Adv. Funct. Mater. 2019. 29
- 4. Weichold O, Goel P, Lehmann K-H, Möller M. // Polym Sci. 2009. 112. 2634 2640.
- 5. Goldade V.A., Pinchuk L.S., Vinidiktova N.S. // Polym Process. 2010. 25. 199-204.
- 6. Arzhakova O. V., A. A. Dolgova, and A. L. Volynskii // ACS Applied Materials & Interfaces 2019. 11. 20. 18701-18710
- Trofimchuk E.S., Efimov A.V., Grokhovskaya T.E., Nikonorova N.I., Moskvina M.A., Sedush N.G., Dorovatovskii P.V., Ivanova O.A., Rukhlya E.G., Volynskii A.L., Chvalun S.N. // ACS applied materials & interfaces. 2017. 9. 39. 34325-34336.
- 8. Трофимчук Е.С., А.В. Ефимов, М.А. Москвина, О.А. Иванова, Н.И. Никонорова, С.Б. Зезин, А.В. Бакиров, А.Л. Волынский // Высокомолек. соед. 2018. 60. 5. 3-12.

9. Trofimchuk E.S., Moskvina M.A., Ivanova O.A., Potseleev V.V., Demina V.A., Nikonorova N.I., Bakirov A.V., Sedush N.G., Chvalun S.N. // Mendeleev Communications. 2020. 30. 171-173.

НАБУХАНИЕ И ДЕГРАДАЦИЯ В МОДЕЛЬНОМ РАСТВОРЕ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ СМЕСИ АКРИЛАТОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

SWELLING AND DEGRADATION IN A MODEL SOLUTION OF HYDROGELS BASED ON A MIXTURE OF ACRYLATE OF POLYETHYLENE GLYCOL

Преображенский И.И., Тихонов А.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И. Preobrazhenskiy I.I., Tikhonov A.A., Evdokimov P.V., Putlyaev V.I.

Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, preo.ilya@yandex.ru

В последнее время в медицине особое внимание уделяют регенеративному подходу к лечению различных заболеваний, в особенности заболеваний костной ткани. Основным преимуществом такого подхода является использование имплантатов, не требующих повторного хирургического вмешательства. В качестве новых костных биоматериалов перспективно применение гидрогелей на основе биосовместимых мономеров, таких как производные полиэтиленгликоля (ПЭГ), благодаря их биоактивным и упругим свойствам [1-3]. Такие свойства позволят облегчить лечение труднодоступных дефектов. Выбор акрилатных производных ПЭГ даёт возможность использования стереолитографического метода 3D печати, в основе которого лежит процесс фотополимеризации светоотверждаемых суспензий, что позволит создавать материал с определённой пористостью для обеспечения остеокондуктивных (т.е. способствующих прорастанию костной ткани) свойств материала [4]. Реализация регенеративного подхода возможна в связи с деградацией ПЭГ в биологической среде [5]. Замещение имплантата живой тканью включает в себя два процесса — деградацию материала имплантата и параллельно протекающее восстановление нативной кости. Предлагаемый полимерный материал при имлантации сначала выполняет свою опорную функцию, после чего начинает деградировать и постепенно замещаться костной тканью. Поскольку основной составляющей костной ткани являются замещенные фосфаты кальция, гидрогели предлагается наполнять резорбируемыми фосфатами кальция: октакальциевым фосфатом (ОКФ, Са₈(HPO₄)₂(PO₄)₄·5H₂O) и брушитом (CaHPO₄·2H₂O), которые будут служить источником Са и Р в процессе регенерации дефекта. Важно оценить скорость деградации таких гидрогелей, которую можно контролировать составом материала. Дополнительным преимуществом гидрогелей является их способность обратимо поглощать воду и набухать, увеличивая свои размеры, что позволяет обеспечить плотное заполнение дефекта при имплантации. Таким образом, целью данной работы было изучение набухания и деградации гидрогелей в модельной среде (лимонной кислоте), влияние состава на скорость данных процессов.

В данной работе исследовались гидрогели на основе производных полиэтиленгликоля, а именно на основе метакрилата (ПЭГМА) и диакрилата (ПЭГДА) полиэтиленгликоля с молекулярными массами M_w=350 Да и M_w=575 Да, соответственно. Исходные суспензии готовились на основе водных растворов мономера или смеси мономеров при реакции фотополимеризации с использованием фотоинициатора Irgacure[®]819. В качестве наполнителей использовались синтезированные порошки слоистых фосфатов кальция, такие как ОКФ и брушит. Процесс фотополимеризации проводили в УФ-лампе и на 3D-принтере Ember (Autodesk, CША).

В работе рассмотрен процесс деградации гелей в лимонной кислоте, поскольку она играет важную роль в метаболизме костной ткани (в частности, на стадии резорбции костной ткани). Для исследования деградации готовили гидрогели на основе ПЭГМА и ПЭГДА, наполненные ОКФ или брушитом в количестве 10 масс.% от массы мономера и гидрогели на основе смеси мономеров ПЭГМА/ПЭГДА 30/70 и 50/50 цилиндрической формы.

Образцы выдерживались в модельной среде от 1 до 150 суток. При исследовании процесса деградации гидрогелей параллельно проводили измерение набухания гравиметрическим методом для корректировки изменения массы. Изменение микроструктуры при выдерживании в лимонной кислоте представлено на рис. 1.



Рис. 1 Микроструктура гидрогелей на основе ПЭГМА/ПЭГДА 50/50 после выдерживания в лимонной кислоте

После выдерживания в лимонной кислоте на поверхности гидрогелей наблюдается появление областей, на которых развиваются процессы деградации. При увеличении сроков выдерживания количество таких областей закономерно растёт. При увеличении доли ПЭГМА в составе гидрогеля происходит увеличение предела деградации, что фиксируется по уменьшению массы. Достаточно высокую стабильность к растворению гидрогелей ПЭГДА можно корректировать вводом ПЭГМА, что обеспечит более высокую скорость деградации. За счёт включения ПЭГМА в состав гидрогелей возможно увеличение степени биодеградации в 2.4 раза по сравнению с гидрогелями на основе ПЭГДА. Было показано, что изменение в составе фотосуспензии концентрации фотоинициатора, степени наполнения фосфатами кальция, добавление воды в исходный состав гидрогелей и использование смеси мономеров позволяет изменять значения степени набухания в широких пределах (от 10 до 1000%), обеспечивая тем самым возможность контролирования процесса набухания. Использование смеси мономеров обеспечит в дальнейшем возможность управления степенью деградации и набухания, что является важным инструментом в регенеративной медицине.

Таким образом, разработанный биокомпозитный материал перспективен в использовании в регенеративной медицине за счёт возможности контролирования набухания и деградации в широких пределах путём изменения состава исходной фотосуспензии.

Работа выполнена при поддержке РНФ 17-79-20427 с использованием оборудования, приобретенного за счет Программы развития Московского университета.

- 1. de Vos P., Lazarjani, H. A., Poncelet, D., Faas M. M. Polymers in cell encapsulation from an enveloped cell perspective //Advanced drug delivery reviews, 2014, T. 67, P. 15-34.
- Tu Y. et al. Advances in injectable self-healing biomedical hydrogels //Acta Biomaterialia, 2019, T. 90, P. 1-20.
- 3. Dong Y., Chen N., Li C., Liu H., Zhu R., Chen S., He L. Performance of an in situ formed bioactive hydrogel dressing from a PEG-based hyperbranched multifunctional copolymer //Acta biomaterialia, 2014, T. 10, №. 5, P. 2076-2085.
- 4. Ligon S. C., Liska R., Stampfl J., Gurr M., Mülhaupt R. Polymers for 3D printing and customized additive manufacturing //Chemical reviews, 2017, T. 117, №. 15, P. 10212-10290.
- 5. Bryant S. J., Anseth K. S. Controlling the spatial distribution of ECM components in degradable PEG hydrogels for tissue engineering cartilage //Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2003, T. 64, №. 1, P. 70-79.

СТРОНЦИЙЗАМЕЩЕННЫЕ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТЫ

Раджабова Г.Т.², Фадеева И.В.¹, Фомин А.С.¹, Давыдова Г.А., Баринов С.М.¹

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет»

³Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук

+7(905)5440096; E-mail: radzhabova.gyunel@mail.ru

β-Трикальцийфосфат (β-ТКФ, β-Ca₃(PO₄)₂) известен как материал, использующийся для пластики костных дефектов. Химическое модифицирование β-ТКФ с помощью ионных замещений способствует увеличению резорбции ТКФ. Основные компоненты биологических тканей, такие как кости, зубы и некоторые скелеты беспозвоночных животных состоят из кальций-фосфатной минеральной фазы, содержащей множество других элементов. Ранее выявлено [1], что ионы стронция в структуре ТКФ способствуют улучшению остеогенеза. Целью работы является синтез стронций-замещенных ТКФ, получение керамики из них и изучение физико-химических и биологических свойств керамики.

Порошки с содержанием стронция 0,28 и 2,8 % масс. синтезировали методами осаждения из водных растворов солей [2] и механохимической активацией [3]. Данные методы основаны на реакциях (1) и (2):

 $(3-x)Ca(NO_3)_2 + 2(NH_4)_2HPO_4 + xSr(NO_3)_2 + 2NH_4OH \rightarrow Ca_{3-x}Sr_x(PO_4)_2 + 6NH_4NO_3 + 2H_2O (1)$

 $3CaO + 2(NH_4)_2HPO_4 + xSrO \rightarrow Ca_{3-x}Sr_x(PO_4)_2 + 4NH_3 + 4H_2O$ (2)

После синтеза порошки подвергали кальцинации при 900° С для формирования кристаллической структуры ТКФ.

Согласно данным РФА, синтезированные порошки характеризуются структурой витлокита, что также подтверждается данными ИК спектроскопических исследований.

Керамические порошки после термообработки при 400° С прессовали методом двухстороннего одноосного прессования, после чего спекали в камерной печи с силитовыми нагревателями в течение 2 часов при температуре 1100° С.

Микроструктуру керамики исследовали методом СЭМ с помощью электронного сканирующего микроскопа Tescan Vega II.

Биологическое *in vitro* исследование показало, что керамика не является цитотоксичной и перспективна как материал для матриксов в костной хирургии.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00947-20-00.

- 1. Spets-Happonen, S., Luoma, H., Seppä, L et al. The effect of different strontium concentrations on the efficacy of chlorhexidine-fluoride-strontium gel in preventing enamel softening in vitro // Archives of oral biology. 1993. V.38. P.107-112.
- 2. Патент РФ №2 607 743 Баринов С.М., Фадеева И.В., Фомин А.С., Филиппов Я.Ю. Способ получения катионзамещенного трикальцийфосфата. Заяв. 2015139993, 22.09.2015.
- 3. Чайкина, М. В. "Механохимия природных и синтетических апатитов: Изд-во СО РАН, Новосибирск. 2002.

КЕРАМИКА ИЗ БАРИЙЗАМЕЩЕННЫХ ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТОВ: СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Русаков М.К.², Фадеева И.В.¹, Фомин А.С.¹, Баринов С.М.¹,

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им.

А.А. Байкова Российской академии наук

²Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА — Российский технологический университет»

+7(905)5440096; E-mail: letoline14@yandex.ru

Заболевания костной системы являются одной из ведущих причин, приводящих к инвалидности человека. В 2017 г. они были ведущей причиной инвалидности в четырех из шести регионов ВОЗ. Для лечения таких заболеваний в настоящее время разрабатываются новые подходы и технологии, требующие создания новых материалов. Наиболее современным подходом к лечению заболеваний костной ткани является регенеративный подход, основанный на восстановлении самим организмом утраченной костной ткани. Для реализации регенеративного подхода важным требованием к материалам становится кинетика резорбции костной ткани, согласованная с кинетикой формирования новой костной ткани. Основным минеральным компонентом костных тканей являются фосфаты кальция, преимущественно, гидроксиапатит и трикальцийфосфат (ТКФ, Са₃(PO₄)₂), в связи с чем материалами для лечения заболеваний костной ткани являются фосфаты кальция. ТКФ характеризуется биосовместимостью и скоростью резорбции в организме, несколько меньшей, по сравнению с формированием костной ткани. Повышения скорости резорбции ТКФ можно достичь, проводя в его структуре изоморфные замещения ионов кальция на другие катионы. Около 90% ионов бария в организме находится в твердых тканях — костях и зубах. Целью данной работы являлись синтез и изучение физико-химических свойств барий-замещенных трикальцийфосфатов.

Барий-замещенные трикальцийфосфаты (ВаТКФ) синтезировали методами осаждения из водных растворов и механохимическим синтезом [1,2] с последующей кальцинацией. Количество ионов бария в обоих синтезах составляло от 0,4 до 4,3% масс.

Согласно данным РФА, синтезированные соединения после термической обработки при 900[°] С характеризуются структурой витлокита.

Керамические образцы для испытаний механической прочности получали спеканием при 1000, 1100 и 1200° С в камерной печи с силитовыми нагревателями в течение 2 часов. Образцы для спекания готовили методом двухстороннего одноосного прессования при удельном давлении прессования 100 кг/см².

Установлено, что механическая прочность керамики из ВаТКФ возрастает с увеличением температуры спекания. Микроструктура керамики однородная, размер зерна также увеличивается при увеличении температуры спекания от 1000 до 1200° С примерно в 10 раз. Растворимость керамики в физиологическом растворе оценивали, измеряя концентрацию ионов кальция. Выявлено, что растворимость керамики зависит от пористости и увеличивается с увеличением содержания бария.

Полученная керамика из барий-содержащего ТКФ перспективна в качестве материала для регенеративной медицины.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00947-20-00.

- 1. Чайкина, М. В. "Механохимия природных и синтетических апатитов: Изд-во СО РАН, Новосибирск. 2002.
- 2. Патент РФ №2 607 743 Баринов С.М., Фадеева И.В., Фомин А.С., Филиппов Я.Ю. Способ получения катионзамещенного трикальцийфосфата. Заяв. 2015139993, 22.09.2015.

БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ НА ОСНОВЕ ЦИНК-ЗАМЕЩЕННОГО ТРИКАЛЬЦИЙФОСФАТА ДЛЯ КОСТНОЙ ПЛАСТИКИ

Рыжов А.П.¹, Фадеева И.В.¹, Фомин А.С.¹, Волченкова В.А.¹, Агафонова Н.В.², Доронина Н.В.², Баринов С.М.¹ ¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. *А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Ленинский пр.,49, Москва, Россия, 119334.* ²Институт биохимии и физиологии микроорганизмов им. Г.К. Скрябина Российской академии наук (ИБФМ РАН), пр-т Науки, д.5, г.Пущино 142290 Московская область, Россия

Кальцийфосфатные материалы широко используются при лечении заболеваний, связанных с повреждением костных тканей. С 80-х годов XX века активно разрабатываются и используются в хирургии костных тканей кальцийфосфатные цементы (КФЦ), имеющие ряд преимуществ по сравнению с керамическими материалами. В частности, КФЦ хорошо заполняют костные дефекты, удобны в использовании в процессе операций, обладают большей биорезорбируемостью, по сравнению с кальцийфосфатной керамикой. КФЦ разделяют на две большие группы, по основной фазе фосфата кальция, формирующегося в результате твердения, - апатитовые КФЦ и брушитовые КФЦ. Последние обладают большей скоростью резорбции в организме, по сравнению с апатитовыми КФЦ. В последние десятилетия активно развивается новый подход к лечению поврежденных костных тканей — так называемая регенеративная медицина [1]. При реализации этого подхода главным при выборе материала для заполнения костного дефекта становятся не прочностные характеристики материала, а его скорость растворения в жидкостях организма, которая, в идеале, должна соответствовать скорости формирования новой костной ткани. В наших предыдущих работах [2] было показано, что скорость биорезорбции брушитовых КФЦ также недостаточно велика, по сравнению с формированием новой костной ткани. Одним из способов увеличения скорости биорезорбции является введение допирующих ионов в состав трикальцийфосфата. При выборе допирующих ионов учитывают то, что материал, содержащий такие ионы, должен быть не токсичен для организма. В качестве допирующих ионов нами были выбраны ионы цинка. Цинк в малых концентрациях не токсичен для организма, ионы цинка участвуют в клеточных процессах, включая синтез ДНК, в формировании и росте костных тканей.

Цинк-замещенный трикальцийфосфат (ZnTKФ), содержащий XX % масс. цинка, был синтезирован по ранее описанной методике [3]. Согласно результатам РФА, единственной кристаллической фазой ZnTKФ, после термообработки при 900° С, является витлокит.

Взаимодействие между компонентами цемента происходит по реакции (1):

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca_{2,9}Zn_{0,1}(PO_4)_2 + 8H_2O \rightarrow 4(Ca_7Zn)HPO_4^*2H_2O$$
(1)

Нами было установлено, что основной кристалличекой фазой затвердевшего цемента является брушит. Содержание цинка, по данным элементного химического анализа, составляет 2.09% масс. Такое количество цинка не приводит к цитотоксичности материала, но, в то же время, придает материалу антибактериальные свойства.

Разработанный цинк-содержащий цемент перспективен для использования в хирургии костных тканей.

Работа выполнена в рамках Госзадания № 075-00947-20-00

- 1. Севастьянов, В. И. Технологии тканевой инженерии и регенеративной медицины // Вестник трансплантологии и искусственных органов. 2014. Т.16.3 С.93-108.
- Фадеева И.В., Тетерина А.Ю., Комлев В.С., Баринов С.М. Биодеградируемый костный цемент на основе β-трикальцийфосфата// Материаловедение. 2012. №12. С.45-47.
- 3. Баринов С.М., Фадеева И.В., Фомин А.С., Филиппов Я.Ю. Способ получения катионзамещённых трикальцийфосфатов. Заявка № 2015-139993, приоритет от 22.09.2015.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКТИВНОГО ПОТЕНЦИАЛА МИКРООРГАНИЗМОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ МЕТОДА КОНТРОЛЯ БИОПОВРЕЖДЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ STUDY OF THE DESTRUCTIVE POTENTIAL OF MICROORGANISMS FOR CREATING A METHOD FOR TECHNICAL LIQUIDS BIODETERIORATION CONTROL

Санджиева Д.А.¹, Удовиченко А.Н.¹, Бурова А.А.¹, Еланский С.Н.², Кутузова И.А.², Чудинова Е.М.³, Дедов А.Г.^{1.4} Sandzhieva D.A., Udovichenko A.N., Burova A.A., Elansky S.N., Kutuzova I.A., Chudinova E.M., Dedov A.G. ¹*Россия, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, e-mail delya_sand@mail.ru* ²*Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, e-mail snelansky@gmail.com* ³ *Россия, РУДН, e-mail chudinova_em@pfur.ru* ⁴ *Россия, ИНХС им. А.В. Топчиева, e-mail chem-lab@mail.ru*

Микробиологическое заражение и потеря биостойкости технических жидкостей, в частности смазочноохлаждающих жидкостей (СОЖ), приводит к снижению производительности металлообработки, качества обрабатываемых деталей, выходу из строя оборудования, увеличению стоимости эксплуатации и утилизации СОЖ [1]. Более того, большинство микроорганизмов, присутствующих в СОЖ относятся к патогенным и условно патогенным [2].

Современные методы оценки биостойкости СОЖ имеют ряд существенных недостатков, в числе которых: продолжительность идентификации (не менее 24 ч) и невозможность обнаруживать некультивируемые или покоящиеся формы микроорганизмов.

В связи с этим, крайне важно развивать новые оперативные методы контроля биостойкости СОЖ, основанные на современных методах микробиологии. Целью нашей работы являлась разработка научных основ метода оперативного контроля биостойкости СОЖ на основе молекулярно-генетического анализа. Первый этап разработки метода предполагает создание базы данных микроорганизмов-деструкторов СОЖ, состоящей из наиболее агрессивных штаммов бактерий и грибов. В качестве критерия для отнесения штамма микроорганизма к агрессивным деструкторам была выбрана способность микроорганизмов вызывать появление коррозионных свойств у СОЖ. Коррозионное воздействие СОЖ оценивали по DIN 51360-2-1981. Метод основан на свойстве чугуна реагировать с СОЖ, образуя окрашенные продукты коррозии. В эксперименте использовали водосмешиваемую СОЖ отечественного производства – смесь минерального масла, поверхностно-активных веществ, ингибиторов коррозии, применяемую для обработки металлов и алюминиевых сплавов.

Свежеприготовленную рабочую эмульсию СОЖ заражали раннее выделенными микроорганизмамидеструкторами: 3 штаммами мицелиальных грибов, 5 штаммами бактерий и 4 штаммами дрожжевых грибов. Зараженные образцы СОЖ устанавливали в шейкер-инкубатор для перемешивания. Степень коррозионного воздействияоценивали на 7 и 14 сутки культивирования визуально по 4 бальной системе: 0 – отсутствие, 1 – следы, 2 – легкая, 3 – умеренная, 4 – сильная. Рабочая эмульсия СОЖ считается выдержавшей испытание, если на фильтре полностью отсутствуют коррозионные пятна (0 баллов). В базу данных включали микроорганизмы, вызывающие умеренное (3 балла) и сильное (4 балла) коррозионное воздействие СОЖ на 14 сутки культивирования.

Все проанализированные штаммы микроорганизмов, за исключением *Aeromonas hydrophila* и *Cladosporium sp.*, вызывали появление у СОЖ коррозионной активности (таблица 1). Самыми агрессивными деструкторами СОЖ оказались штаммы дрожжевых и мицелиальных грибов *Fusarium oxysporum*. Как правило, окисление металлов в зараженных СОЖ происходит за счет непосредственного воздействия продуктов метаболизма микроорганизмов на металл. Высокая коррозионная активность СОЖ, зараженных *F. oxysporum* и *F. solani*, может быть объяснена способностью этих грибов окислять азотсодержащие органические соединения [3], выполняющих функцию ингибиторов коррозии в СОЖ.

Наименование микроорганизма		Продолжительность культивирования			
		7 суток	14 суток		
Бактерии	Pseudomonas alcaligenes (14.1)	1 балл	3 балла		
	Stenotrophomonas maltophilia (13.2)	1 балл	1 балл		
	Shewanella putrefaciens (14.1)	1 балл	1 балл		
	Aeromonas hydrophila (14.2)	0 баллов	0 баллов		
	Proteus sp.(17.1)	1 балл	2 балла		
Мицелиальные грибы	Fusarium oxysporum (3.3)	3 балла	4 балла		
	Fusarium solani (13.3)	2 балла	3 балла		
	Cladosporium sp. (13.1)	0 баллов	0 баллов		
Дрожжевые грибы	Yarrowia lipolytica (15.1)	2 балла	3 балла		
	Yarrowia lipolytica (15.2.3)	2 балла	3 балла		
	Fusarium oxysporum (21.1)	3 балла	4 балла		
	Fusarium oxysporum (21.4)	4 балла	4 балла		

Коррозионное воздействие СОЖ, зараженных дрожжевыми грибами *Y. lipolytica*, составило 3 балла на 14 сутки. Известно, что ферментные системы *Y. lipolytica* способны окислять н-алканы с образованием лимонной и изолимонной кислоты с большим выходом [4].

Исследованные бактерии оказались менее активными в деструкции СОЖ. Наибольшее коррозионное воздействие проявили образцы СОЖ, зараженные *Pseudomonas pseudoalcaligenes* (3 балла на 14 сутки) и *Proteus sp.* (2 балла на 14 сутки).

Таким образом, на основе проведенных исследований в базу данных микроорганизмов-деструкторов СОЖ включены мицелиальные грибы *F. oxysporum* и *F. solani*, дрожжевые грибы *F. oxysporum* и *Y. lipolytica*, бактерии *Pseudomonas pseudoalcaligenes.*

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта РФФИ № 18-29-05066 мк.

- 1. Koch T. Comparative study of microbiological monitoring of water-miscible metalworking fluids / T. Koch, F. Passman, A. Rabenstein // International Biodeterioration & Biodegradation. Bremen, 2015. V. 98. P. 19-25.
- 2. Passman F.J., Rossmoore H.W.R. Reassessing the health risks as sociated with employe exposure to metal working fluid microbes, Lubr. Eng., 58(7), 30-38, 2002.
- 3. Балабанова Л.А., Пивкин М.В., Худякова Ю.В., Киричук Н.Н., Подволоцкая А.Б., Сон О.М., Текутьева Л.А. Скрининг мицелиальных грибов как потенциальных продуцентов кормового белка // Современные проблемы науки и образования, 2017. № 6. С. 1-10.
- 4. Kamzolova S.V., Lunina Y.N., Allayarov R.K., Puntus I.F., Samoilenko V.A., Morgunov I.G., Laptev I.A. Biosynthesis of isocitric acid by the yeast Yarrowia lipolytica and its regulation // Applied Biochemistry and Microbiology, 2015. V. 51. № 2. P. 249-254.

КЕРАМИКА В СИСТЕМЕ K_2O -CAO-SO₃- P_2O_5 CERAMICS IN THE K_2O -CAO-SO₃- P_2O_5 SYSTEM

Сафронова Т.В.¹, Ахмедов М.М.², Шаталова Т.Б.¹, Тихонова С.А.¹, Казакова Г.К.¹ Safronova T.V., Akhmedov M.M., Shatalova T.B., Tikhonova S.A., Kazakova G.K. ¹ Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, t3470641@yandex.ru ² Россия, Российский государственный университет имени А.Н.Косыгина (Технологии. Дизайн. Искусство), akhmedov.mm@yandex.ru

Для развития передовых методов лечения дефектов костной ткани методами регенеративной медицины [1] особый интерес представляют пористые неорганические матрицы, состоящие из биосовместимых биорезорбируемых фаз. Следует упомянуть следующие биосовместимые и биорезорбируемые керамические фазы: карбонат-замешенный гидроксиапатит, трикальцийфосфат, пирофосфат, кальция, тромелит, полифосфат кальция, Na- и/или K-замещенный трикальцийфосфат, калиевый и натриевый ренаниты, двойные пирофосфаты кальция и калия и/или натрия, силикат кальция, аморфные фазы (в системах, содержащих оксидыстеклообразователи P₂O₅ и SiO₂), карбонат кальция, сульфат кальция. Сульфат кальция ангидрит CaSO₄ обладает меньшей растворимостью, чем полуводный гипс CaSO₄0,5H₂O или двуводный гипс CaSO₄2H₂O [2]. И по этой причине его использование в качестве фазы керамического материала для костных имплантатов представляет интерес как самого по себе, так и при сочетании его с другими керамическими фазами, способными резорбироваться [3, 4]. Керамика на основе сульфата кальция ангидрита CaSO₄ была получена с использованием спекающей добавки, представляющей собою измельченное стекло в системе SiO₂-Na₂O-P₂O₅-CaO [5]. Практически во всех статьях, посвященных получению керамики на основе сульфата кальция ангидрита CaSO4, в качестве исходного был использован порошок полуводного гипса CaSO₄*0,5H₂O [6, 7]. Рассмотрено создание керамических композитов «сульфат кальция ангидрит/фосфат кальция» для использования в качестве костных имплантатов [8, 9]. Фаза сульфата кальция ангидрита CaSO4 в керамические материалы, как правило, вводится с целью управления пределом и скоростью резорбции материала, предназначенного для лечения (временной компенсации) дефекта костной ткани в процессе ее восстановления [10]. По литературным данным термическая устойчивость сульфата кальция CaSO₄ указывается как возможная в интервале 1000-1400°С [11, 12]. При получении керамики, содержащей сульфат кальция CaSO₄ и трикальцийфосфат Ca₃(PO₄)₂, температура обжига, после которого фазовый состав не включал токсичного для организма оксида кальция CaO, указана как 1050°C [13]. Таким образом, необходимо применение низкотемпературных спекающих добавок при получении керамических материалов, в состав которых планируется введение фазы сульфата кальция ангидрита CaSO₄. Отмечается, что присутствие других солей или фаз снижает термическую устойчивость сульфата кальция ангидрита CaSO₄[14].

Целью настоящей работы было получение керамического композиционного материала в системе K₂O-CaO-SO₃-P₂O₅ на основе порошковых смесей, включающей гидроксиапатит Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ и гидросульфат калия KHSO₄ при их различном мольном соотношении.

Предполагали, что взаимодействие гидроксиапатита Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ и гидросульфата калия KHSO₄ (пиросульфата калия K₂S₂O₇) в обжиге приведет к формированию керамического материала, включающего сульфат кальция CaSO₄, трикальцийфосфат Ca₃(PO₄)₂ и калиевый ренанит KCaPO₄. Допускали, что взаимодействие трикальцийфосфата Ca₃(PO₄)₂ и калиевого ренанита KCaPO₄ может приводить к образованию К-замещенного трикальцийфосфата Ca₁₀K(PO₄)₇. Количество компонентов в исходной порошковой смеси рассчитывали по следующим реакциям:

> $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2KHSO_4 \rightarrow 2CaSO_4 + 2Ca_3(PO_4)_2 + 2KCaPO_4 + 2H_2O$ (1) $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 4KHSO_4 \rightarrow 3CaSO_4 + Ca_3(PO_4)_2 + 4KCaPO_4 + SO_3 + 3H_2O$ (2)

$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 6KHSO_4 \rightarrow 4CaSO_4 + 6KCaPO_4 + 2SO_3 + 4H_2O(3)$

Таким образом были подготовлены порошковые смеси, в которых мольное соотношение КHSO₄/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ было задано как 2/1, 4/1 и 6/1. По данным рентгенофазового анализа в процессе гомогенизации порошковой смеси в среде ацетона при использовании планетарной мельницы произошло изменение фазового состава порошковой смеси. После обработки в планетарной мельнице порошковые смеси включали следующие компоненты: сингенит K₂Ca(SO₄)₂H₂O, монетит CaHPO₄ и гидроксиапатит. Формирование такого фазового состава происходит в результате взаимодействия компонентов исходной порошковой смеси, которое может быть отражено реакцией (4):

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 8KHSO_4 + 2H_2O \rightarrow 4K_2Ca(SO_4)_2H_2O + 6CaHPO_4$$
 (4)

Сопоставление реакций 1-3 и 4 свидетельствует о том, что мольное соотношение KHSO₄/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, заданное как 2/1, 4/1 и 6/1 отличается от мольного соотношения KHSO₄/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ для реакции (4). Гидросульфат калия KHSO₄ в подготовленных смесях относительно реакции (4) взят в недостатке. Дополнительная вода, необходимая для образования сингинита K₂Ca(SO₄)₂ H₂O (4), может поступать из ацетона, использованного в этих экспериментах и доступного на рынке в качестве коммерческого реагента.

Фазовый состав керамики (рис. 1) на основе подготовленных порошковых смесей после обжига в интервале температур 700-900°С был представлен К-замещенным трикальцийфосфатом Ca₁₀K(PO₄)₇ для мольного соотношения KHSO₄/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ = 2/1. Фазовый состав керамики на основе порошковых смесей с мольным соотношением KHSO₄/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, заданным как 4/1 и 6/1 был представлен К-замещенным трикальцийфосфатом Ca₁₀K(PO₄)₇, Ca-лангбейнитом (двойным сульфатом калия кальция) K₂Ca₂(SO₄)₃ и сульфатом калия K₂SO₄.



Рис. 1 Данные рентгенофазового анализа керамики после обжига при 900°С:# - Са₁₀К(PO₄)₇ (карточка PDF 45-138); о - K₂Ca₂(SO₄)₃, (карточка PDF 20-867); v - K₂SO₄, (карточка PDF 5-613).

Образование фазы Са-лангбейнита K₂Ca₂(SO₄)₃ может быть отражено реакцией (5):

$$2K_2Ca(SO_4)_2H_2O \rightarrow K_2Ca_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2H_2O(5)$$

Образование фазы К-замещенного трикальцийфосфата Са₁₀К(РО₄)₇ может быть отражено представленной ниже последовательностью превращений (6) и (7):

 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + 2CaHPO_4 \rightarrow 4Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2O (6)$ 7Ca_3(PO_4)_2 + K_2SO_4 \rightarrow 2Ca_{10}K(PO_4)_7 + CaSO_4 (7)

Максимальная плотность (~2 г/см3) и максимальная усадка (16%) наблюдалась для образца на основе порошковой смеси с мольным соотношением КНSO₄/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, заданным как 4/1. Размер зерен в керамике на основе порошковых смесей с мольным соотношением КНSO₄/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ равным 2/1 и 4/1 составил 0,3-1 мкм, а с мольным соотношением КНSO₄/Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ равным 6/1 - 0,7-3 мкм.

Результаты настоящего исследования позволяют рассмотреть возможность создания нового керамического композиционного материала для лечения дефектов костной ткани, в состав которого входят К-замещенный трикальцийфосфат Ca₁₀K(PO₄)₇ и Ca-лангбейнит K₂Ca₂(SO₄)₃ как возможная новая резорбируемая фаза керамического материала. Образующийся в результате термического разложения сингинита K₂Ca(SO₄)₂H₂O сульфат калия K₂SO₄ (t_{пл.}=1069°C, t_{эвт.}=867°C в системе K₂SO₄ - Ca₂SO₄) может быть рассмотрен как спекающая добавка, снижающая температуру обжига.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ № 20-03-00550. Исследования проводили с использованием оборудования, приобретённого за счет средств Программы развития Московского университета.

- 1. Pina S. et al. Scaffolding strategies for tissue engineering and regenerative medicine applications //Materials. 2019. V. 12. №. 11. P. 1824.
- 2. Freyer D., Voigt W. Crystallization and phase stability of CaSO₄ and CaSO₄–based salts //Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. 2003. V. 134. №. 5. P. 693-719.
- 3. Chang M. P. et al. A Feasibility Study Regarding the Potential Use of Silica-Doped Calcium Sulfate Anhydrite as a Bone Void Filler //Journal of Medical and Biological Engineering. 2017. V. 37. №. 6. P. 879-886.
- 4. Zhou J. et al. Calcium sulfate bone scaffolds with controllable porous structure by selective laser sintering //Journal of Porous Materials. 2015. V. 22. №. 5. P. 1171-1178.
- 5. Kuo S. T. et al. Porous calcium sulfate ceramics with tunable degradation rate //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. 2012. V. 23. №. 10. P. 2437-2443.
- 6. Chang M. P. et al. Addition of a small amount of glass to improve the degradation behavior of calcium sulfate bioceramic //Ceramics International. 2015. V. 41. № 1. Р. 1155-1162.
- 7. Hsu P. Y. et al. Effect of physical and chemical characteristics on the washout resistance of calcium sulfate pellets //Ceramics International. 2018. V. 44. №. 8. P. 8934-8939.
- 8. Yang D. et al. A study of hydroxyapatite/calcium sulphate bioceramics //Ceramics international. 2005. V. 31. №. 7. P. 1021-1023.
- 9. Yang Z., Yang D. A., Zhao H. Degradation behavior of calcium sulfate/β-tricalcium phosphate composites in tris //Key Engineering Materials. Trans Tech Publications, 2007. V. 336. P. 1635-1637.
- 10. Zhou J. et al. Tunable Degradation Rate and Favorable Bioactivity of Porous Calcium Sulfate Scaffolds by Introducing Nano-Hydroxyapatite //Applied Sciences. 2016. T. 6. №. 12. C. 411.
- 11. Ostroff A. G., Sanderson R. T. Thermal stability of some metal sulphates //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. 1959. T. 9. №. 1. C. 45-50.
- 12. Collier N. C. Transition and decomposition temperatures of cement phases—a collection of thermal analysis data //Ceramics-Silikaty. 2016. T. 60. №. 4. P. 338-343.

- 13. Yang Z., Yang D. A., Zhao H. Degradation behavior of calcium sulfate/β-tricalcium phosphate composites in tris //Key Engineering Materials. Trans Tech Publications. 2007. V. 336. P. 1635-1637.
- 14. Freyer D., Voigt W. Crystallization and phase stability of CaSO₄ and CaSO₄–based salts //Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly. 2003. T. 134. №. 5. C. 693-719.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИ ПРОВОЛОКИ СПЛАВА ПАМЯТИ ФОРМЫ TINBTAZR

INVESTIGATION OF THE SURFACE TREATMENT EFFECT ON THE MECHANICAL CHARACTERISTICS OF A TINBTAZR SHAPE MEMORY ALLOY WIRE

Сергиенко К.В., Конушкин С.В., Сударчикова М.А., Морозова Я.А., Новикова Д.А., Попова А.Д., Каплан М.А., Баикин А.С., Колмакова А.А., Колмаков А.Г., Севостьянов М.А., Насакина Е.О.

Sergienko K.V., Konushkin S.V., Sudarchikova M.A., Morozova Ya.A., Novikova D.A., Popova A.D., Kaplan M.A., Baikin A.S., Kolmakova A.A., Kolmakov A.G., Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O.

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

Некоторая группа материалов обладает уникальным набором физико-механических характеристик — часть сплавов и полимеров способны множественно испытывать существенные обратимые структурные изменения, сопровождаемые изменением формы образца — материалы с памятью формы и сверхэластичностью. Наиболее применяемый сейчас и, следовательно, известный из них - сплав системы NiTi [1—2]. Высокое содержание никеля, оказывающего токсическое воздействие на живые организмы, ограничивает его медицинское применение, что еще больше усугубляется неоднозначными выводами о коррозионной стойкости материала, хотя его интеллектуальность, безусловно, снабжает изделия из него рядом преимуществ [3-6].

Потенциальной заменой предстают сплавы памяти формы из нетоксичных металлов [7-10]. К таким относятся сплавы бета-титана с содержанием ниобия и тантала 20-40 % и циркония – до 8 ат. %. Их введение понижает температуру стабильного состояния β-фазы, а цирконий также препятствует образованию атермической хрупкой ω-фазы и уменьшает модуль упругости Юнга, искажая кристаллическую решетку, составленную более крупными атомами.

Получение тонкой проволоки этих сплавов с дотаточным уровнем свойств является ответственным, трудным и малоизученным пока процессом. Немаловажный вклад при этом носит поверхностная обработка.

Данная работа была направлена на исследование влияния различных типов поверхностной обработки на механические характеристи проволоки сплава памяти формы TiNbTaZr.

Применяли следующие методы:

1. После волочения, для снятия остатков аквадага, используемого в качестве смазки, проволоку очищали с помощью ультразвуковой ванны. В качестве очищающей жидкости использовался 5% водный раствор Деталан-A10M. Проволоку очищали в течении 1 часа, частота ультразвука- 37кГц, мощность ультразвука — 30 Вт.

2. Для снятия наклепа и увеличения пластичности проволоки для дальнейшей механической обработки, проволоку отжигали в вакууме 10⁻⁵ мм.рт.ст. в печи СШВЗ-1.2,5/25-ИЗ в течение интервала времени от 20 минут до 3 часов при температуре 600-850°С.

3. Проволоку шлифовали протяжкой через вращающиеся войлочные диски, смоченные алмазной суспензией на водной основе DiaMaxx Poly с размерами частиц 6, 3 и 1 мкм., количество циклов на каждый вид

суспензии составлял 50, скорость протяжки проволоки через вращающиеся диски — 0,3 м/с, частота вращения дисков — 2000 об/мин. Обработку проводили на установке для полировки проволоки на базе станка СНП-0.1-150В. Далее проводилась ультразвуковая очистка проволоки для удаления остатков смазки и абразивного материала в течении 30 мин. В качестве очищающей жидкости использовался 5% водный раствор Деталан-А10М. Частота ультразвука — 37кГц, мощность ультразвука — 30 Вт.

4. Проволоки химически полировали (травили) в растворе плавиковой и серной кислот с дистиллированной водой в соотношении HF: 3H2SO4:16H2O (5%HF+15%H₂SO₄+H₂O) в течение 3O-3OO секунд для снятия наклепа и выглаживания поверхности.

Исследовали составы Ti-30Nb-13Ta-5Zr, Ti-30Nb-10Ta-5Zr, Ti-20Nb-13Ta-5Zr, Ti-25Nb-13Ta-5Zr, Ti-25Nb-10Ta-5Zr, Ti-20Nb-10Ta-5Zr. Статические механические свойства (δ – относительное удлинение при разрыве, от – предел текучести физический, ов – предел прочности (временное сопротивление) и Е – Модуль Юнга) определяли на универсальной испытательной машине INSTRON 3382 с помощью программного обеспечения INSTRON Bluehill 2.0 с погрешностью измерений менее 1%. На одну экспериментальную точку испытывали по 5 образцов.

Качество поверхности оценивалось с помощью сканирующего электронного микроскопа Vega Tescan.

Лучшие механические свойства поволоки из сплава Ti-20Nb-10Ta-5Zr (ат.%) обеспечивает предварительная очистка от волочильной смазки, отжиг при температуре 800°C в течении 3 часов, механическая полировка поверхности и химическое травление поверхности в течение 300 сек.

Работа выполнена в рамках госзадания № 075-00947-20-00.

- 1. Pelton A.R., Huang G.H., Moine P., Sinclair R., Effects of thermal cycling on microstructure and properties in nitinol // Mater. Sci. Eng., 2012, 532. P. 130–138. DOI: 10.1016/j.msea.2011.10.073.
- Spaggiari A., Castagnetti D., Golinelli N., Dragoni E., Scirè Mammano G., Smart materials: Properties, design and mechatronic applications // Journal of Materials: Design and Applications, 2019, 233. P. 734-762. DOI:10.1177/1464420716673671
- 3. Zhang Y., Zhang Z., Xie Y., Wang S., Qiu Q., Zhou Y., Zeng G., Toxicity of nickel ions and comprehensive analysis of nickel ion-associated gene expression profiles in THP-1 cells // Mol. Med. Rep, 2015, 12. P. 3273-3278. DOI:10.3892/mmr.2015.3878
- 4. Lu X., Bao X., Huang Y., Qu Y., Lu H., Lu Z., Mechanisms of cytotoxicity of nickel ions based on gene expression profiles // Biomaterials, 2009, 30. P. 141–148. DOI: 10.1016/j.biomaterials.2008.09.011
- Sevost'yanov M.A., Nasakina E.O., Baikin A.S., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Kaplan M.A., Seregin A.V., Leonov A.V., Kozlov V.A., Shkirin A.V., Bunkin N.F., Kolmakov A.G., Simakov S.V., Gudkov S.V., Biocompatibility of new materials based on nano-structured nitinol with titanium and tantalum composite surface layers: experimental analysis in vitro and in vivo // Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 2018, 29. P. 1-12. DOI: 10.1007/s10856-018-6039-3.
- 6. Nasakina E.O., Sudarchikova M.A., Sergienko K.V., Konushkin S.V., Sevost'yanov M.A., Ion Release and Surface Characterization of Nanostructured Nitinol during Long-Term Testing // Nanomaterials. 2019, 9. P. 1-24. DOI: 10.3390/nano9111569.
- 7. Petrzhik M., Dynamics of martensitic structure at TiNb-based quenched alloys under heating and loading // Journal of Physics: Conference Series, 2013, 438. P. 1-5. DOI:10.1088/1742-6596/438/1/012020
- Yilmazer H., Niinomi M., Nakai M., et al., Heterogeneous structure and mechanical hardness of biomedical βtype Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr subjected to high-pressure torsion // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2012, 10. P. 235–245. DOI:10.1016/j.jmbbm.2012.02.022

- 9. Dubinskiy S.M., Prokoshkin S.D., Brailovski V., et al., Structure formation during thermomechanical processing of Ti-Nb-Zr(Ta) alloys and manifestation of the shape-memory effect // Physics of Metals and Metallography, 2011, 112. P. 529-542. DOI:10.1134/S0031918X11050206
- Vajpai S., Sharma B., Ota M., Ameyama K., Effect of cold rolling and heat-treatment on the microstructure and mechanical properties of β-titanium Ti-25Nb-25Zr alloy // Mater. Sci. Eng. A, 2018, 736. P. 323–328, doi:10.1016/j.msea.2018.09.002

ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ НА АКТИВНОСТЬ НЕЙТРОФИЛОВ КРОВИ EFFECTS OF CERIUM DIOXIDE NANOPARTICLES ON BLOOD NEUTROPHIL ACTIVITY

Созарукова М.М.¹, Проскурнина Е.В.², Иванов В.К.¹ Sozarukova M.M., Proskurnina E.V., Ivanov V.K.

¹ Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, S_MadinaM@bk.ru ² Россия, Медико-генетический научный центр имени академика Н.П. Бочкова, proskurnina@gmail.com

Растущие темпы развития нанотехнологий и их биомедицинского применения приводят к необходимости комплексной оценки влияния создаваемых наноматериалов на организм человека. Важной составляющей таких исследований является изучение их воздействия на редокс-гомеостаз. В настоящее время все большую популярность приобретает разработка новых препаратов — регуляторов свободнорадикального баланса, поскольку фактически не осталось ни одного заболевания, в котором в той или иной мере не проявлялся бы дисбаланс редокс-гомеостаза, в одних случаях являющийся причиной или первичным звеном патогенеза, в других — следствием. Так, наночастицы диоксида церия привлекают внимание исследователей благодаря своим нанозимным (ферментоподобным) и радикал-перехватывающим свойствам [1, 2]. Это новый класс биомиметиков, обладающих рядом преимуществ перед природными ферментами, в том числе сравнительно высокими специфичностью и чувствительностью, биосовместимостью воспроизводимостью характеристик в широком температурном и pH диапазонах, низкой стоимостью и тд. [3-6].

В организме постоянно поддерживается определенный уровень свободных радикалов, необходимых для нормальной жизнедеятельности. Одними из основных источников активных форм кислорода являются нейтрофильные гранулоциты (нейтрофилы) крови. Это наиболее многочисленная популяция лейкоцитов, осуществляющих функцию иммунной защиты путем фагоцитоза и секреции цитокинов. При попадании наночастиц в кровоток первичный контакт происходит с нейтрофилами, мигрирующими в очаг воспаления. Несмотря на то, что в ряде исследований сообщается об увеличении числа нейтрофилов в ответ на введение наночастиц, работ, посвященных изучению прямой активации клеток последними, а именно, наночастицами CeO₂, довольно мало [7-9]. Следует отметить, что, по большей части, эти исследования проведены на изолированной популяции клеток.

Целью данной работы была оценка активации нейтрофильных гранулоцитов крови наночастицами CeO₂ хемилюминесцентным методом.

Объектом исследования был цитрат-стабилизированный золь ультрамалых наночастиц (3 нм) CeO₂, синтезированный по методике, основанной на термогидролизе водного раствора гексанитратоцерата(IV) аммония [10]. В качестве источника нейтрофилов использовали цельную венозную кровь, взятую в вакутейнеры с гепарином лития (17 МЕ/мл). Свечение клеток регистрировали в растворе Хенкса + Hepes (pH 7.4) на 12-канальном хемилюминометре (Lum-1200) по оригинальной методике двухстайдийной стимуляции форбол-12-миристат-13-ацетатом (ФМА, 40 нг/мл, праймирующий агент) и *N*-формилметионил-лейцил-фенилаланином

(фМЛФ, 9 мкМ, основной стимул) [11]. В работе использовали хемилюминесцентные (ХЛ) зонды, отражающие продукцию различных типов свободных радикалов, люминол (H₂O₂, CIO⁻) и люцигенин (•O₂⁻).

В результате проведенного исследования было получено активирующее действие цитратстабилизированного золя CeO₂ на базальную ХЛ (без стимулов) нейтрофилов в присутствии люминола (рис. 1а) и снижение интенсивности люцигенин-активированной ХЛ (рис. 1b):



Рис. 1. Хемилюминограммы нейтрофилов в присутствии цитрат-стабилизированного золя CeO₂ (12 мМ) в системах с люминолом (а) и люцигенином (b), концентрации ХЛ-зондов — 50 мкМ.

При двухстадийной стимуляции ФМА + фМЛФ наночастицы CeO₂ оказывали супрессорное действие на люминол-активированную ХЛ нейтрофилов (рис. 2):



Рис. 2. Хемилюминограмма нейтрофилов в присутствии цитрат-стабилизированного золя CeO₂ (12 мМ) в системе с люминолом (50 мкМ) при двойной стимуляции ФМА + фМЛФ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-13-00416).

- 1. Thakur N., Manna P., Das J., Synthesis and biomedical applications of nanoceria, a redox active nanoparticle // J Nanobiotechnology, 2019, V. 17. № 1. P. 84.
- Sozarukova M.M., Shestakova M.A., Teplonogova M.A., Izmailov D.Yu., Proskurnina E.V., Ivanov V.K., Quantification of free radical scavenging properties and SOD-like activity of cerium dioxide nanoparticles in biochemical models // Russ. J. Inorg. Chem., 2020, V. 65. № 4. P. 597–605.
- 3. Asati A., Santra S., Kaittanis C., Nath S., Perez J.M., Oxidase-like activity of polymer-coated cerium oxide nanoparticles // Angew Chem Int Ed Engl, 2009, V. 48. № 13. P. 2308–2312.

- 4. Tian Z., Yao T., Qu C., Zhang S., Li X., Qu Y., Photolyase-like catalytic behavior of CeO₂ // Nano Lett, 2019, V. 19. № 11. P. 8270–8277.
- 5. Xu F., Lu Q., Huang Po-Jung J., Liu J., Nanoceria as a DNase I mimicking nanozyme // Chem Commun (Camb), 2019, V. 55. № 88. P. 13215–13218.
- 6. Yao T., Tian Z., Zhang Y., Qu Y., Phosphatase-like activity of porous nanorods of CeO₂ for the highly stabilized dephosphorylation under interferences // ACS Appl Mater Interfaces, 2019. V. 11. № 1. P. 195–201.
- 7. Goncalves D.M., de Liz R., Girard D., Activation of neutrophils by nanoparticles // ScientificWorldJournal, 2011. V. 11. P. 1877–1885.
- 8. Babin K., Antoine F., Goncalves D.M., Girard D., TiO₂, CeO₂ and ZnO nanoparticles and modulation of the degranulation process in human neutrophils // Toxicol Lett, 2013. V. 221. № 1. P. 57–63.
- 9. Lin M.H., Lin C.F., Yang S.C., Hung C.F., Fanh J.Y., The Interplay Between Nanoparticles and Neutrophils // J. Biomed Nanotechnol, 2018. V. 14, № 1. P. 66–85.
- 10. Shcherbakov A.B., Teplonogova M.A., Ivanova O.S., Shekunova T.O., Ivonin I.V., Baranchikov A.Ye., Ivanov V.K., Facile method for fabrication of surfactant-free concentrated CeO₂ sols // Mater. Res. Express, 2007, V. 4. № 5. P. 4–14.
- 11. Образцов И.В., Годков М.А., Полимова А.М., Демин Е.М., Проскурнина Е.В., Оценка функциоанльной активности нейтрофилов цельной крови методом двухстадийной стимуляции: новый подход к хемилюминесцентному анализу // Российский иммунологический журнал, 2015, Т. 9. № 4. С. 418–425.

ГРАНУЛИРОВАННЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА И ВОЛЛАСТОНИТА HYDROXYAPATITE - WOLLASTONITE GRANULAR COMPOSITES

Солоненко А.П., Шевченко А.Е., Чиканова Е.С.

Solonenko A.P., Shevchenko A.E., Chikanova E.S.

Россия, Омский государственный медицинский университет, annsolonenko@gmail.com

Фосфаты и силикаты кальция являются перспективными компонентами материалов для восстановления твердых тканей тела человека ввиду сходства первых с минеральной составляющей костей и индуктивного влияния вторых на процессы остеосинтеза. Различия в физико-химических характеристиках фосфатов и силикатов кальция и их поведении *in vivo* при высоком уровне биосовместимости позволяют путем сочетания различных количеств данных солей создавать материалы с новыми свойствами.

На базе научной лаборатории стоматологического факультета ОмГМУ разработан одностадийный способ получения керамических порошков, содержащих 0 до 100 масс. % гидроксиапатита (Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂) в смеси с волластонитом (β-CaSiO₃) [1]. Синтетические дисперсные материалы использованы для синтеза гранулированных композитов.

В ходе работы порошок с заданным массовым соотношением гидроксиапатита и волластонита, полученный по методике, приведенной в [1], смешивали с 15 % водным раствором желатина до образования однородной сметанообразной суспензии, которую затем прикапывали в растительное масло, перемешиваемое при помощи магнитной мешалки со скоростью 850 об/мин. Образовавшиеся гранулы отмывали от масла этиловым спиртом, высушивали и исследовали с помощью группы физико-химических методов.

Морфологию и структуру гранул исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе «JCM-5700» (JEOL). Функционально-групповой состав материалов определяли методом
ИК-Фурье-спектроскопии на ИК-спектрометре «ФТ-801» (Simex). Микротвёрдость образцов измеряли по методу Виккерса на микротвердомере «ПМТ-3М» (ЛОМО) согласно ГОСТ Р ИСО 6507-4-2009. Гранулы предварительно полировали для получения с одной из сторон ровной поверхности. Для определения средней плотности гранулы взвешивали на аналитических весах, измеряли их диаметр с помощью микрометра и рассчитывали значение плотности как отношение массы к объёму, исходя из предположения о сферической форме частиц [2]. Истинную плотность и пористость определяли пикнометрическим методом. Расчёт пористости проводили по значениям средней и истинной плотности [2]. Содержание желатина в гранулах определяли по потере массы образцов при их прокаливании на воздухе в муфельной печи «ЭКПС-5» (Смоленское СКТБ СПУ) при 400 °С. Долю минеральных фаз (суммарно апатита и волластонита) устанавливали по данным об исходной массе материала и после термообработки.

Общий вид полученных гранул представлен на рис. 1. Размеры гранул для всех составов керамических порошков варьируют в диапазоне от 200 мкм до 5 мм.

На рис. 2 приведены микрофотографии частиц. Установлено, что композиты имеют форму, близкую к сферической. Поверхность частиц шероховатая с порами различного размера, которые формируются, вероятно, в результате высыхания образцов и связующего полимера (желатина). При исследовании внутренней структуры гранул в месте скола (рис. 1 в, 1 г) выявлено, что поры пронизывают весь объем частиц. При этом, как правило, в центре гранулы обнаруживаются более крупные и объемные полости, которые связаны с поверхностью системой каналов. В случае биомедицинского применения материалов они могут выступать как депо лекарственных препаратов.



Рис.1 Общий вид гранул



Рис. 2. Микрофотографии гранул с соотношением гидроксиапатит / волластонит 40 / 60 масс. %: общий вид (а), структура поверхности (б), скол (в) и внутренняя структура (г)

10um

10 30 SE

10 50 SEI

500µm

X35

20kV

На рис. З представлены ИК-спектры гранулированных композитов различного состава. На спектрах всех материалов проявляются полосы колебаний функциональных группировок желатина (1260 - 1400 см⁻¹ колебания группировок в желатине I типа, 1550 см⁻¹ (δ_{N-H} в амиде II), 1650 см⁻¹ (δ_{N-H} , $v_{C=O}$, v_{O-H}), 2880 и 2940 см⁻¹ (v_{C-H}), 3270 - 3370 см⁻¹ (v_{N-H}) [3]). Присутствие β-волластонита в образцах фиксируется по рефлексам с максимумами при 565, 645, 680, 902, 935, 962, 1018, 1080 и 1200 см⁻¹ [4]. Интенсивность рефлексов фосфатов в структуре апатита (565, 603, 962, 1040, 1090 см⁻¹ [5]) закономерно уменьшается по мере роста доли β-CaSiO₃ в материалах.

Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис. З ИК-спектры гранул с различным соотношением гидроксиапатит / волластонит

Результаты определения состава гранул, измерения их микротвёрдости, средней и истинной плотности, пористости представлены в табл. 1. Согласно экспериментальным данным, синтетические материалы содержат 13 - 20 масс.% желатина; остальное - гидроксиапатит и волластонит, смешанные в различных пропорциях. Все образцы имеют открытую пористость порядка 50 %. Средняя и истинная плотность гранул составляют не менее 1.9 и 1.0 г/см³, соответственно. При смачивании водными растворами частицы тонут. Микротвёрдость гранул не ниже 17 HV, что сопоставимо с результатами подобных исследований [6] и позволяет выполнять необходимые манипуляции с материалом без нарушения формы и размеров частиц.

Состав образца	W _{ГА+ВТ} , масс.%	W _{жел} , масс.%	HV 0.02	ρ _{ср} , г/см ³	ρ _{ист} , г/см ³	П, %
80 / 20	77.6 ± 1.1	18.4 ± 0.7	17.0 ± 0.4	1.13 ± 0.03	1.91 ± 0.11	41 ± 3
60 / 40	77.1 ± 4.3	18.7 ± 0.5	22.2 ± 0.4	1.09 ± 0.03	2.25 ± 0.07	52 ± 2
50 / 50	85.2 ± 2.8	13.2 ± 0.6	26.7 ± 0.4	1.07 ± 0.03	2.61 ± 0.12	59 ± 2
40 / 60	76.6 ± 5.3	20.4 ± 0.3	24.1 ± 0.3	1.01 ± 0.04	2.27 ± 0.14	55 ± 3
20 / 80	79.9 ± 2.9	14.2 ± 1.0	22.7 ± 0.4	1.23 ± 0.03	2.47 ± 0.20	50 ± 4
0 / 100	82.8 ± 0.8	15.4 ± 0.7	16.9 ± 0.4	1.20 ± 0.03	2.53 ± 0.21	53 ± 4

Таблица 1. Характеристики гранул

Обозначения: HV 0.02 — микротвёрдость по Виккерсу, ρ_{cp} , ρ_{ucr} — средняя и истинная плотность гранул, П — пористость гранул.

Полученные порошковые и гранулированные материалы на основе гидроксиапатита и волластонита могут быть использованы для восполнения дефектов костных тканей различной локализации, формы и размеров в хирургической стоматологии, травматологии и ортопедии.

Авторы выражают благодарность за помощь в проведении исследований микроструктуры материалов доценту кафедры «Физика» ОмГТУ, к.п.н. Д.А. Полонянкину директору НОРЦ «Нанотехнологии», к.т.н. А.И. Блесману.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Солоненко А.П., Блесман А.И., Полонянкин Д.А., Горбунов В.А., Синтез композитов на основе фосфатов и силикатов кальция//Журнал неорганической химии, 2018, том 63. № 8. С.953-960.
- Скрипникова Н.К., Тогидний М.Л. Методы определения основных свойств строительных материалов: методические указания к лабораторным работам // Томск: Изд-во Томского архитектурностроительного университета. 2013. 20 с.
- 3. Hossana M.J., Gafurb M.A., Kadirb M.R., Karima M.M., Preparation and Characterization of Gelatin-Hydroxyapatite Composite for Bone Tissue Engineering//International Journal of Engineering & Technology IJET-IJENS, 2014, volume 14. № 1. P.24-32.
- 4. Handke M., FT-IR isotopic shifted spectra of calcium silicates//Fourier and computerized infrared spectroscopy, 1985, volume 553. P.395-396.
- 5. Shi J., Klocke A., Zhang M., Bismayer Y., Thermally-induced structural modification of dental enamel apatite: decomposition and transformation of carbonate groups//European Journal of Mineralogy, 2005, volume 17. P.769-775.
- 6. Kaya I., Sahin M.C., Cingoz I.D., Aydin N., Atar M., Kizmazoglu C., Kavuncu S., Aydin H.E., Three dimensional printing and biomaterials in the repairment of bone defects; Hydroxyapatite PLA filaments//Turkish Journal of Medical Sciences, 2019, volume 49. P.922-927.

ВЛИЯНИЕ САПРОПЕЛЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ МЕТАНОГЕЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПРИРОДНОГО АНАЭРОБНОГО КОНСОРЦИУМА

INFLUENCE OF SAPROPEL ON EFFICIENCY OF METANOGENESIS UNDER ACTION OF NATURAL ANAEROBIC CONSORTIUM

Степанов H.A.^{1,2}, Сенько O.B.^{1,2}, Ефременко E.H.^{1,2} Stepanov N.A., Senko O.V, Efremenko E.N.

¹ Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова,elena_efremenko@list.ru ²Россия, Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля, PAH, na.stepanov@gmail.com

В последнее время интерес к гуминовым веществам (ГВ) значительно возрастает всвязи с расширением возможности их применения в сельском хозяйстве в качествестимуляторов роста растений, кормовых добавок и индукторов восстановления загрязнённыхпочв при их рекультивации, в очистке сточных вод, в нефте- и газодобыче, в фармакологии [1-2]. Гуминовые вещества входят в состав органического вещества почв, торфов, ископаемых углей, некоторых сланцев и сапропелей [3]. Недавние исследования показаливозможность применения ГВ в процессах подавления метаногенеза [4-5]. Это направлениеисследований представляется особенно актуальным для применения на различных свалках иполигонах ТБО, где необходимо снижать выбросы токсичного свалочного газа, состоящегобольшей частью из CH₄ и CO₂. Этот эффект связывают в первую очередь с тем, что ГВингибируют активность ключевых ферментов клеток, задействованных в метаногенезе, впервую очередь на гидролитической стадии процесса [6]. Однако существует разница вдействии ГВ, которая определяется прежде всего их химическим составом имикробиологическим составом консорциумов. В этой связи было исследовано влияниеприродного сапропеля (ООО «ЭКОСАП») на метаногенез под действием природногоконсорциума.

Было установлено, что введение в питательную среду, содержащую этанол (2 г/л) вкачестве единственного источника углерода, сапропеля в концентрации 1 г/л приводило встимулированию синтеза биогаза (на 20%) и увеличению в нем доли СН в сравнении сконтрольным образцом (без сапропеля). Похожий результат был отмечен

на примере 4-хметаногенных консорциумов при введение в среду природных препаратов фульвовых кислот(ФК) [4]. В отличие от гумата калия (ГК), введение которого в среду независимо от егоконцентрации приводило к снижению эффективности метаногенеза, ФК наоборот,стимулировали образование биогаза и увеличивали долю метана в нем. ФК, как известно,характеризуются наличием в структуре молекул большим количеством алифатических группи меньшим ароматических, что обуславливает их гидрофильные свойства, в отличие от ГК,характеризующегося большей гидрофобностью из-за наличия ароматических групп.Например, было установлено, что ГВ с меньшей гидрофобностью молекул не оказывалиникакого эффекта на метаногенез, в то время, как ГВ с большей гидрофобностью молекул,ингибировали активность ацетокластических метаногенов, нарушая метаболический путьпревращения ацетата в метан [7].

Гуминовые вещества сапропеля, как известно, характеризуются меньшейароматичностью, кроме того в его составе присутствует целлюлоза и гемицеллюлоза, а такжеразличные водо- и жирорастворимые витамины [8], что, очевидно, привело кинтенсификации метаногенеза. Вероятно именно комплексный состав сапропеля, содержащего помимо ГВ различные природные компоненты, мог дополнительноиспользоваться микроорганизмами, присутствующими в метаногенном консорциуме, вкачестве дополнительных источников питательных и биологически активных веществ.

Таким образом, было подтверждено, что влияние ГВ, полученных из различных источников, на эффективность метаногенеза определяется прежде всего их химическим составом.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-25065).

- 1. Mirza M.A. Future of humic substances as pharmaceutical excipient // Pharma Sci. AnalyticalRes. J., 2018, Vol. 1, №1, C. 180004.
- 2. Толеуханулы Е.Б. и др. (2019). Перспективы применения гуминовых веществ и ихполучение из окисленного бурого угля // Наука, техника и образование, 2019, том 2, №55. С. 20-25.
- 3. Платонов В.В. и др. Сапропели-кладовая биологически активных соединений // Вестникновых медицинских технологий. Электронное издание, 2016, том. 10. №. 3, E2016-3/7-1.pdf.
- 4. Stepanov N., et al. A new approach to assess the effect of various humic compounds on themetabolic activity of cells participating in methanogenesis // Sustainability, 2019, Vol.11. № 11.P. 3158.
- 5. Hao X., et al. Effect of humic acids on batch anaerobic digestion of excess sludge // WaterRes., 2019, Vol. 155. P. 431-443.
- 6. Yap S.D., et al. Humic acid inhibition of hydrolysis and methanogenesis with differentanaerobic inocula // Waste Manag. 2018, Vol. 80. P.130-136.
- 7. Liu K., et al. Effect of humic acids with different characteristics on fermentative short-chainfatty acids production from waste activated sludge // Environ. Sci. Technol., 2015, Vol. 49. №.(8). P. 4929-4936.
- 8. Obuka V., et al. Sapropel processing approaches towards high added-value products // Agron.Res., 2018, Vol 16. P. 1142 1149.

О ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ МЕТОДА ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПО ОЦЕНКЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Степович М.А.⁴, Шипко М.Н.¹, Сибирев А.Л.², Масленникова О.М.³, Никонорова В.Г.⁵

¹Россия, Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина,michael-1946@mail.ru

²Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, alsibirev@mail.ru

³Россия, Центральная государственная медицинская академия Управления делами Президента Российской Федерации,o.m.maslennikova@gmail.com

⁴Россия, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского,m.stepovich@rambler.ru ⁵Ивановская государственная медицинская академия,varvaranikonorova9@gmail.com

Реакционная способность, а, следовательно, и фармакологическая эффективность препаратов определяются не только их химическим составом и составом вспомогательных веществ, но и структурными особенностями их водных растворов: ближним порядком в расположении молекулярных комплексов, спецификой взаимодействия между ними и молекулами воды, электрохимическими параметрами (энергией переноса зарядов) и особенностями магнитоспиновых (магниточувствительных) областей системы [1].

Картины углового распределения электронов, прошедших через водные среды и вышедших в воздух, могут быть изучены по вызванному ими в воздухе и регистрируемому скользящему газовому разряду — т.н. газоразрядной визуализации (ГРВ) [2]. При этом ГРВ-изображения представляют собой совокупность максимумов, соответствующих направлениям (каналам) облегченного движения электронов. Ранее нами изучены ориентационные эффекты, наблюдающиеся при прохождении киловольтных электронов (9 кэВ) в жидких средах [3-8]: в изотропном мицеллярном растворе поверхностно-активного вещества — цетилтриметиламмония бромистого [5-7] и в крови и её составляющих до и после окисления [8]. В настоящей работе рассмотрены некоторые возможности использования ГРВ в диагностике лекарственных средств. Исследованы угловые зависимости распределения электронов, прошедших через капли растворов бисопролола без вспомогательных веществ и препараты бисопролола со вспомогательными веществами, произведённые различными фирмами по двум различным технологиям (I и II) — см. рис.



Рис. Угловые зависимости распределения электронов, прошедших через каплю растворов бисопролола концентрации 0,05%: а — без вспомогательных веществ, б — со вспомогательными веществами (технология I), в — со вспомогательными веществами (технология II).

Данные, полученные методом каналирования эмиссионных электронов при ГРВ анализе демонстрируют, что водные растворы исследованных лекарственных средств представляют сложные системы молекулярных ансамблей, формирующих структурные элементы с различным позиционным порядком в их пространственном расположении (имеются 6-8 стримерных максимумов). Особенности такого относительно высокого порядка связаны со спецификой кооперативных взаимодействий молекулярных комплексов воды с молекулами препарата бисопролола и вспомогательных веществ, вызывающих структурную организацию растворов на микро- и наноуровнях. Несмотря на то, что тонкий механизм гидратации в таких сложных водных системах остаётся не до конца понятным и требует дополнительных исследований, можно с уверенностью констатировать, что различия в выявленных эмиссионных (энергетических) эффектах будут отражаться и на фармакологической эффективности препаратов.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

- 1. Андрианов А.М. Конформационный анализ белков: теория и приложения / Ин-т биоорган. химии НАН Беларуси. Минск: Беларус. навука, 2013. С.468-506.
- 2. Коротков К.Г. Принципы анализа в ГРВ биоэлектрографии. СПб.: Реноме, 2007. 286 с.
- 3. Шипко М.Н., Степович М. А., Сибирев А.Л, Мельникова О.С., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Ориентационные эффекты при каналировании киловольтных электронов в жидких средах // Известия РАН. Серия физическая, 2020, том. 84, № 7. С. 994-997.
- 4. Shipko M.N., Stepovich M.A., Sibirev A.L., Melnikova O.S., Smirnova A.I., Usoltzeva N.B. Orientational Effects of Kilovolt Electron Channeling in Liquid Media // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2020, vol. 84, no. 7. P.820-823.
- 5. Шипко М.Н., Усольцева Н.В., Сибирев А.Л., Масленникова О.М., Смирнова А.И., Степович М.А., Габдулсадыкова Г.Ф. Влияние импульсных электромагнитных полей на позиционный и ориентационный порядок в водных растворах цетилтриметиламмония бромистого // Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2018, том. 18, № 1. С.47-54.
- Степович М.А., Шипко М.Н., Сибирев А.Л., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Особенности полевой эмиссии электронов при изменении позиционного порядка в коллоидных растворах цетилтриметиламмония бромистого // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2019, № 12. С. 88-93.
- Stepovich M.A., Shipko M.N., Sibirev A.L., Smirnova A.I., Usol'tseva N.V. Features of Field Electron Emission when Changing the Positional Order in Colloidal Solutions and Cetyltrimethylammonium Bromide Probe // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2019, vol. 13, issue 6, P. 1262-1266.
- 8. Stepovich M.A., Maslennikova O.M., Shipko M.N., Sibirev A.L. and Chrishtop V.V. The Use of Gas Discharge Visualization for Identifying Structured Peculiarities of Blood Components: Plasma, Platelets, and Erythrocytes // Journal of Cardiology and Cardiovascular Therapy, March 2018, vol. 9, issue 4. 555770.

РАЗРУШЕНИЕ АГРОВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИКРОМИЦЕТОВ ПОЧВЫ DEGRADATION OF AGROFIBRE BASED ON POLYLACTIDE UNDER THE ACTION OF SOIL MICROMYCETES

Тертышная Ю.В.^{1,2}, Скороходова А.Н.², Подзорова М.В.^{1,2} Tertyshnaya Yu.V., Skorokhodova A.N., Podzorova M.V ¹ Россия, Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля PAH moraxella@bk.ru ² Россия, Федеральный научный агроинженерный центр ВИМ

За прошедшие 100 лет производство и потребление полимеров достигло потрясающих объемов. В различных отрасялх промышленности, в том числе и в агросекторе, применяются как синтетические, так и природные биоразлагаемые полимеры. Часть полимеров должна сохранять свои эксплуатационные свойства в течение длительного срока, другая — в течение непродолжительного времени. Как правила, для производства последних применяют биоразлагаемые полимеры.

К таким полимерам относятся: полилактид, полакапролактон, поли-3-гидроксибутират, свойства и биодеструкция которых изучаются не один десяток лет [1—3]. Поли-3-гидроксибутират (ПГБ) — это полиэфир класса полиоксиалканоатов. Его извлекают из биомассы бактерий различных штаммов, а затем культивируют на питательных углеводных средах [4]. Полилактид получают в две стадии: путем молочнокислого брожения сусла с последующей полимеризацией. Источником сырья для обоих полимеров являются отходы кукурузного, свекловичного и зернового производства, что является преимуществом по сравнению с синтетическими нефтеполимерами [5].

После использования некоторое количество полимерных отходов оказывается в окружающей среде, часто негативно влияя на флору и фауну. Для оценки подобного влияния, необходимо изучать процессы разрушения полимерного материала при различных температурах, в условиях повышенной влажности, в различных видах почвогрунта, в том числе возможность поражения плесневыми грибами [6, 7]. Исследование грибостойкости и возможность поражения полимерных материалов различными микроорганизмами изучается уже давно [12, 13]. Следует отметить, что биоразрушение осуществляется многими низшими организмами, но плесневые грибы, занимают первое место по силе воздействия и количеству видов. С появлением новых возможностей органического синтеза и новых волокнистых и пленочных полимерных материалов вопрос остается актуальным и в настоящее время.

Способность ПЛА к биодеградации зависит от окружающей среды, от вида почво-грунта, от температуры и других факторов. ПЛА подвержен гидролизу, а полученные растворимые олигомеры разрушаются метаболитами и, таким образом, полилактид окончательно разрушается до CO₂ и H₂O микроорганизмами, присутствующими в окружающей среде [11-13]. Из ПЛА получают пленки, волокна, различные изделия. В настоящей работе исследуются образцы нетканого агроволокна, применяемого для проращивания различных сельскохозяйственных культур.

Цель данной работы — исследовать биодеструкцию плесневыми грибами нетканых волокнистых материалов на основе полилактида.

Волокнистые материалы были получены методом электроформования из раствора. Этот метод позволяет получать волокнистые материалы с различными структурными параметрами волокна.

Для получения материалов был использован полилактид марки 4032D фирмы Nature Works (США) с молекулярной массой 1,9 × 10⁵ и плотностью 1,24 г/см³, ПГБ марки фирмы «Biomer» (Германия) в виде тонкодисперсного порошка с молекулярной массой 2,3 × 10⁵ с плотностью 1,25 г/см³. Были приготовлены растворы ПЛА и ПЛА-ПГБ в хлороформе. Содержание ПГБ в формовочном растворе составляло 30 мас.%.

Морфология образцов нетканого волокна была исследована на оптическом микроскопе Olympus CX43 (Япония) в проходящем свете при увеличении 4x,10x, и 20x.

Исследование проводили методом экспонирования образцов в восстановленном грунте, приготовленном по ГОСТ 9.060. Изучение процессов деградации материалов в почвенном грунте позволяет прогнозировать их поведение при утилизации методом захоронения. В качестве характеристик деструкции материалов исследовали изменение внешнего вида, массы образцов.

Испытания на грибостойкость проводили по ГОСТ 9.049 — 91, используя 1 и 3-ий метод. По методу 1 материалы инокулировали каплями суспензии конидий мицелиальных грибов в воде или жидкой среде Чапека — Докса с сахарозой (метод 3), разбрызгивая суспензии из пульверизатора. Затем материалы инкубировали в среде влажного и теплого воздуха, после чего визуально оценивали рост и развитие грибов на образцах по шкале от 0 до 5 баллов. Для микробиологического исследования готовили образцы полимерных материалов в виде полосок размером 10×1 см, которые очищали и стерилизовали этанолом, а затем сушили в чашках Петри.

На фотографиях (рис. 1) предсталены изображения нетканого агроволокна из полилактида до и после воздействия почвенной среды в течение 60 дней.



Рис. 1. Нетканый волокнистый материал из полилактида: исходный (а) и после 60дней деградации в почве (б).

Заметно, что после почвенного теста в матрице ПЛА появились затемнения — места поражения биодестркуторами почвы.

Известно, что в почвогрунте развивается большое число микромицетов различных родов. На следующем этапе экспериментальной работы, согласно ГОСТ, были взяты наиболее активные плесневые грибы в отношении полимерных материалов, а также смешанная культура грибов.

Виды грибов	Образец материала	Метод 1	Метод 3
Aspergillus niger	ΠΛΑ-ΠΓБ	24	45
	ПЛА	23	45
Aspergillus flavus	ПЛА-ПГБ	23	35
	ПЛА	12	34
Penicillium chrysogenum	ПЛА-ПГБ	23	55
	ПЛА	13	35
Penicillium purpirogenum	ПЛА-ПГБ	23	44
	ПЛА	22	44
Смешанная культура	ПЛА-ПГБ	24	55
грибов	ПЛА	13	55

Таблица 1. Рост и развитие микромицетов на нетканых п	золокнах ПЛА-ПГБ и ПЛА (методы 1	' и 3 ГОСТа 9.049 — 91).
---	----------------------------------	--------------------------

Результаты испытаний по методу 1 свидетельствуют о том, что нетканые волокнистые материалы ПЛА-ПГБ и ПЛА подвергаются микробиологической коррозии, особенно агрессивны в отношении них микромицеты рода

Aspergillus и смешанная культура плесневых грибов. Если же присутствует питательная среда (метод 3), то практически все рассмотренные микромицеты поражают образцы ПГБ и ПЛА, но активнее биодеструкции в почве подвергается ПГБ.

Изходя из полученных результатов, можно заключить, что полученные образцы нетканых материалов из ПЛА-ПГБ и ПЛА подвергаются биодеструкции под действием микроорганизмов почвы, что является положительным экологическим эффектом и делает такие материалы перспективными для применения в агросекторе страны.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Tertyshnaya Yu., Levina N., Podzorova M., Bidey I. Promising agrofibers based on biodegradable polymers // MATEC Web of Conferences, 2019, 298. 00080.
- 2. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. Разрушение в почве бинарных смесей на основе полилактида и полиэтилена // Журнал прикладной химии, 2019, Т. 92. № 6. С. 737-744.
- 3. Fukushima K. Tabuani D., Abbate C., Arena M., Ferreri L. Effect of sepiolite on the biodegradation of poly (lactic acid) and polycaprolactone // Polymer Degradation and Stability, 2010, (95). P. 2049-2056.
- 4. Бонарцева Г.А., Мышкина В.Л., Загреба Е.Д., Николаева Д.А. Способ получения поли-β-оксибутирата заданной молекулярной массы. Патент на изобретение RUS 2201453 18.10.2001.
- 5. Lim L.T., Auras R., Rubino M. Processing Technology for Poly(lactic acid) // Progress in Polymer Science, 2008, 33. P 820-852.
- 6. Подзорова М.В., Тертышная Ю.В. Оценка грибостойкости полимерной упаковки для пищевых продуктов // Успехи медицинской микологии, 2018, Т. 19. С. 43-46.
- 7. Tokiwa Y., Calabia B.P. Biodegradability and biodegradation of poly(lactide) // Applied Microbiology and Biotechnology, 2006, 72. P. 244-251.

МОДИФИКАЦИЯ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИМПУЛЬСАМИ НАНО- И ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ MODIFICATION OF THE STRUCTURAL-PHASE STATE OF NEAR-SURFACE LAYERS OF TITANIUM ALLOYS UNDER IRRADIATION WITH NANOSECOND PULSES

Токмачева-Колобова А.Ю.^{1,2}, Одинцова Г.В.³, Кудряшов С.И.⁴, Колобов Ю.Р.¹

Tokmacheva-Kolobova A.Yu.¹, Odintsova G.V.³, Kudryashov S.I.⁴, Kolobov Yu.R.¹

¹ Россия, Институт проблем химической физики РАН, kolobov@icp.ac.ru

² Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», anastasiia.misis@gmail.com ³ Россия, Университет ИТМО, gvodintsova@itmo.ru

⁴ Россия, Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, kudryashovsi@lebedev.ru

Титан и сплавы на его основе находят широкое применение в различных областях медицины и техники. Технически чистый титан обладает высокой биосовместимостью, хорошей коррозионной стойкостью, не токсичен и гипоаллергенен. Однако в обычном крупнозернистом состоянии он имеет низкие по сравнению с титановыми сплавами механические характеристики. Существенного улучшения прочностных, а также усталостных свойств титана удается добиться путем формирования субмикрокристаллического или наноструктурированного состояний методами механико-термической обработки [1,2].

Ранее с участием авторов настоящего доклада были показаны возможности модификации физикохимических, механических и коррозионных свойств, а также улучшения биосовместимости титановых сплавов путем воздействия фемтосекундным лазерным облучением [3]. В результате указанной обработки на поверхности материала формируются нано- и микромасштабные квазипериодические структуры, которые определяют смачиваемость и биосовместимость поверхности указанных материалов. Важной особенностью лазерной обработки ультракороткими импульсами является малая глубина проникновения излучения (порядка 0.3 мкм), что позволяет воздействовать только на тонкий приповерхностный слоя, сохраняя при этом структуру критически объеме Последнее является материала В неизменной. важным при обработке субмикрокристаллических и наноструктурированных материалов, которые обладают низкой термической стабильностью.

В настоящем докладе представлены результаты исследований структурно-фазового состояния поверхности и приповерхностных слоев технически чистого титана марки BT1-0 и титанового сплава Ti-6AI-4V после импульсной лазерной обработки короткими (нано-) и ультракороткими (фемтосекундными) импульсами.

Проведено сравнительное исследование характера изменений микроструктуры приповерхностных слоев субмикрокристаллического технически чистого титана после лазерного облучения импульсами наносекудной длительности под тонким слоем воды, а также рекристаллизованного сплава Ti-6AI-4V после фемтосекундного лазерного облучения. Рассматриваются возможные механизмы наблюдаемого в указанных условиях в обоих указанных материалах эффекта наноструктурирования тонкого (толщиной 1–3 мкм) приповерхностного слоя.

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НИТУ МИСИС при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90017 в части исследования структуры и фазового состава титана после наносекундной лазерной обработки и тематической карты фундаментальных научных исследований ИПХФ РАН № 0089-2019-0017 в части исследований структуры титановых сплавов после фемтосекундной лазерной обработки.

- 1. Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями //Российские нанотехнологии. Нано обзоры, 2009, том 4. № 11-12. С.19-31.
- 2. Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Кузьменко И.Н., Вейнов В.П., Нечаенко Д.А., Кунгурцев Е.С. Механические свойства наноструктурного титана серийного производства
- 3. // Российские нанотехнологии, 2011, том 6. № 5-6. С. 72-78.
- 4. Кудряшов С. И., Колобов Ю. Р., Лигачев А. Е. Мультимасштабное фемтосекундное лазерное текстурирование и химическая модификация поверхности медицинских титановых имплантов // Фотоника, 2014. № 3. С. 14–22.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ НЕТКАНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРА ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА THE INVESTIGATION OF PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF NONWOVEN FIBEROUS MATERIALS BASED ON POLYHYDROXYBUTYRATE BIOPOLYMER

Тюбаева П.М.^{1,2}, Ольхов А.А.^{1,2}, Зыкова А.К.^{1,2}, Мороков Е.С.², Попов А.А.^{1,2} Тyubaeva P.M., Olkhov A.A., Zykova A.K., Morokov E.S., Popov A.A., ¹ Россия, Российский экономический университет имени Г.В. Плеханова, polina-tyubaeva@yandex.ru ² Россия, Институт биохимической физики имени Н.М. Эмануэля РАН

Высокопористые полимерные носители биологически активных веществ в настоящее время находят широкое применение в биологии и медицине в качестве матриц пролонгированного действия, матриксов для клеточной инженерии, антибактериальных терапевтических систем, матриц контролируемого высвобождения лекарственных веществ и др. [1]. Волокнистые структуры и фибриллярные материалы на их основе можно получать различными способами, но наибольшее внимание следует уделять методу электроформования из раствора биополимеров. Данный метод уже зарекомендовал себя, как эффективный способ получения непрерывных волокон с большой вариацией диаметров [2]. Разные конструктивные решения в уставновках для электроформования позволяют осуществлять модификацию поверхности волокон, контролировать широкий спектр свойств получаемых нетканых материалов [3]. В данной работе удалось установить ряд закономерностей, которые позволяют варьировать свойства волокнистых материалов на основе биополимера поли-(3гидроксибутирата) (ПГБ).

На надмолекулярную структуру биополимерных волокон, образующих слой нетканого материала, получаемого методом электроформования, оказывают влияние не только молекулярные характеристики полимера, но и условия его выработки в волокно, процесса отверждения, а также этапы последующей обработки [4]. Пористость, геометрия, топология поверхности каждого отдельного волокна, а также их взаимная ориентация вносят существенный вклад в формирование физико-механических, диффузионных, теплофизических свойств материала. В работе установлено, что надмолекулярная структура ПГБ в значительной степени определяет скорость биодеструкции материала, его эксплуатационные характеристики, улучшение и контроль которых возможно несколькими эффективными способами: введение модифицирующих добавок, химическая обработка волокнистых материалов, варьирование технологических параметров процесса электроформования на различных этапах получения волокон [5, 6].

В работе представлено два технологических решения для нескольких рецептур формовочных растворов биополимера ПГБ в хлороформе. Рассмотренные технологические решения позволяют получить фибриллярные композиты с различной морфологией волокон, обуславливающих отличия в физико-механических характеристиках нетканых материалов. Данное исследование дает возможность варьировать свойства биополимерных волокнистых полотен, которые могут применяться в изделиях для медицины, ветеринарии, гигиены, биологии, способных к биодеградации после использования.



Рис.1 Микрофотографии материалов, полученных с применением различных рецептур формовочного раствора на основе ПГБ, в отраженном свете при увеличении в 200 раз.

Из рисунка 1 видно, что различные рецептуры, в которых содержание ПГБ в формовочном растворе составляло не более 15 %, позволяло существенно влиять на характер разброса диаметров формуемых волокон, на количество дефектов, к которым относятся утолщения, капли, склейки, разрывы. Именно эти структурные особенности существенно влияли на физико-механические свойства материала, которые представлены в Таблице 1.

	Физико-механичес	кие характеристики	Структурные характеристкии		
Номер				Средняя	
рецептуры	Максимальная	Относительное	Средний диаметр	толщина	
материала	нагрузка, Н	удлинение, %	волокон, мкм	полотна, мм	
1	2,4	4,4	8,2	0,16	
2	0,9	3,3	9,5	Менее 0,1	
3	7,8	1,3	13	0,3	
4	2,3	5,0	13	0,2	

Таблица 1. Результаты физико-механических испытаний образцов с различными параметрами структуры

Методом электроформования получены нетканые материалы на основе ПГБ. Установлено влияние условий технологического процесса получения на структуру и свойства образцов материала, что дает возможность варьировать диаметры волокон, их физико-механические свойства, что позволяет управлять качеством материала. В зависимости от назначения и области применения можно получить материал с различными значениями пористости, а следовательно проницаемости.

Остро стоит вопрос о стерилизационной подготовке данных материалов перед использованием в медицинских изделиях и средствах. Высоко развитая поверхность затрудняет стерилизацию методом обработки УФ. Также в различных работах установлено неконтролируемое снижение физико-механических характерситки материалов на основе ПГБ после облучения на длине волны 254 нм [7]. ПГБ характеризуется температурой начала деструкции 140-150 оС, что на 40-300 С ниже рекомендуемой температуры, необходимой для гибели патогенных микроорганизмов, что делает высокотемпературный отжиг неприменимым для нетканых материалов. Проблему стерилизации позволяет решить эффективный метод обеззараживания медицинских изделий — обработка озоном. Особый интерес представляет изучение влияния озона на надмолекулярную структуру волокон ПГБ.

В работе было установлено, что рост и физико-механических параметров фиксируется на первых минутах озонирования и достигает максимума в диапазоне 3-5 минут, данные приведены в таблице 2, этот эффект распространяется на все рецептуры материалов на основе ПГБ.

- 1. Xie G., Wang Y., Han X., Gong Y., Wang J. et al. // Ind. Eng. Chem. Res., 2016, V. 55. №26. P. 7116.
- 2. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). Под ред. В.Н. Кириченко. М.: Нефть и газ, 1997. С. 231
- 3. Zhang C. X., Yuan X. Y., Wu L. L., Han Y., Sheng J. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. // Eur. Poly. J., 2005, V. 41. № 3. P. 423-32.
- 4. Deitzel J. M., Beck Tan N. C., Kleinmeyer J. D., Rehrmann J., Tevault D., Reneker D., Sendijarevic I., McHugh A. Generation of Polymer Nanofibers Through Electrospinning. // Army Research Laboratory Technical Report, 1999.
- 5. Карпова С. Г., Ольхов А. А., Тюбаева П. М., Шилкина Н. Г., Попов. А. А., Иорданский А. Л. Смесевые композиции ультратонких волокон Поли-3-гидроксибутирата с комплексом цинк–порфирин. Структура и свойства.// Химическая физика, 2019, Т. 38. № 3. С. 37–51.

- 6. Тюбаева П.М., Ольхов А.А., Подмастерьев В.В., Попов А.А. Изменение физико-механических свойств нетканых материалов медицинского назначения на основе полигидроксибутирата под действием озона. // Биохимическая физика, 2018. С. 169-171.
- 7. K. Odelius, P. Plikk, A.-C. Albertsson The influence of composition of porous copolyester scaffolds on reactions induced by irradiation sterilization. / // Biomaterials. 2008. V. 29, № 2. P. 129–140.

ОБЪЕМНЫЕ ПОРИСТЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА С КАРБОНАТГИДРОКСИАПАТИТОМ

BULK POROUS MATERIALS BASED ON POLYVINYLPYRROLIDONE WITH CARBONATE HYDROXYAPATITE

Фадеева И.В.¹, Фомин А.С.¹, Давыдова Г.А.², Гафуров М.Р.³, Баринов С.М.¹ Fadeeva I.V., Fomin A.S., Davidova G.A., PhD Gafurov M.R., Barinov S.M.

¹ Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН), Ленинский пр.,49, Москва, Россия, 119334. E-mail: fadeeva_inna@mail.ru

²Федеральное государственное учреждение науки Институт теоретической и экспериментальной биофизики Российской академии наук (ИТЭБ РАН), Институтская ул., д.3, г.Пущино, Московская обл., Россия, 142290. E-mail: davidova_g@mail.ru

³Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет", 420008, г. Казань, ул. Кремлевская, д.18, Россия. E-mail: mgafurov@gmail.com

Керамические биоматериалы на основе фосфатов кальция перспективны для изготовления имплантатов [1]. Они характеризуются высокой биосовместимостью, и коррозионной устойчивостью в окружающей среде ткани. Наличие пористости обеспечивает врастание ткани и способствует созданию постоянных взаимодействий между тканью и имплантатом. С другой стороны, хрупкость, недеформируемость и небольшая прочность при изгибе являются недостатками керамических биоматериалов. Композиционные минерал-полимерные материалы обладают рядом преимуществ перед керамическими материалами [2], так как являются более пластичными, могут деформироваться, принимая форму костного дефекта. Ранее [3] были получены композиты ГА с ПВП методом биомиметического осаждения ГА на матрице ПВП, МТТ тест показал, что композиты являются биосовместимыми и могут быть использованы для лечения поврежденных костных тканей.

В настоящей работе были получены композиты состава ПВП-альгинат-карбонатгидроксиапатит (КГА) с соотношением полимеры/КГА 20:1. Массовое соотношение полимеров в композите ПВП/альгинат составляло 1:1 и 2:1. Получали полимерный гель растворением смеси 2 г ПВП и 2 г альгината в 96 мл дистиллированной воды. КГА был синтезирован ех situ, как описано ранее [4]. Высушенный и прокаленный при 400° С порошок КГА был диспергирован в полимерном геле, при скорости оборотов мешалки 700 мин⁻¹ в течение 1 часа, после чего полимерный гель с КГА вспенивали с помощью сжатого воздуха в течение 20 мин, замораживали при -10° С в морозильной камере и подвергали лиофильной сушке. Высушенные материалы частично сшивали раствором комплексного соединения салицилата железа (3+) для снижения набухаемости и растворимости. Полученные материалы исследовали методами РФА, ИК и ЭПР спектроскопии. Пористость полученных пористых композиционных минерал-полимерных материалов исследовали с помощью МТТ теста, а также оценивали цитотоксичность вытяжек.

Согласно данным РФА, проведенного для высушенного и прокаленного при 400°С порошка КГА, порошок однофазный со структурой апатита. В ИК спектре наблюдаются полосы поглощения, характерные для ПВП и для КГА - интенсивные полосы при 1660 см⁻¹ соответствуют валентным колебаниям карбонильной группы (C=O) в лактаме, а триплеты валентных колебаний при 1090, 1053 и 965 см⁻¹ и при 632, 572 и 472 см⁻¹ соответствуют фосфатным группам КГА. Кроме того, следует отметить интенсивную полосу колебаний группы OH⁻ при 3570 см⁻¹, что может свидетельствовать о начале формирования структуры гидроксиапатита (рис.1).



Рис.1. ИК-спектры образца с наибольшим содержанием ПВП (11 г/моль), отожжённого при различных температурах, и спектр плёнки ПВП при комнатной температуре. Пунктирные линии соответствуют основным пикам ПВП.

В ЭПР спектрах присутствуют сигналы от ГА и от ПВП. Сигнал от ПВП очень слабый, и его не видно на фоне сигнала от ГА Видно различие в спектрах ЭПР для ГА и ПВП-ГА. Разница небольшая, потому что спектр от ПВП гораздо слабее при температурах 200-300 К, чем от ГА и располагается как раз в области интенсивных сигналов от ГА Несмотря на небольшие различия в спектрах ГА и композитов ГА с ПВП, можно предположить наличие химического взаимодействия между ГА и ПВП в композите.

Исследования материала in vitro показали, что исследованный композит ПВП-альгинат-КГА является нетоксичным и биосовместимым. Фотографии клеток, окрашенных СІТО9 и РІ представлены на рис.2.

Секция II: Биоматериалы и технологии



Рис.2. Внешний вид клеток DPSC клон Th 35, культивируемых в течение 24 часов на поверхности образцов композитов полимеров ПВП и альгината с ГА (массовое соотношение 1:1) ПВП:А с добавлением и без добавления ГА. Линейка 100 мкм. Окраска SYTO 9 (а) и РІ(б). 1 – без ГА, 2 – с ГА, 3-контроль.

На основании всех проведенных исследований можно сделать заключение о возможности использования полученных композиционных материалов из ПВП и ГА для создания из них материалов медицинского назначения, в частности, мембран и матриксов для остеопластической хирургии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН П13.

- 1. Баринов С. М. Керамические и композиционные материалы на основе фосфатов кальция для медицины //Успехи химии. 2010. Т. 79. №. 1. С. 15-32.
- 2. Полимерные композиционные материалы (часть 1): учебное пособие / Л.И. Бондалетова, В.Г. Бондалетов. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2013. 118 с.

- 3. YanjieZh., Lu J. A. mild and efficient biomimetic synthesis of rodlike hydroxyapatite particles with a high aspect ratio using polyvinylpyrrolidone as capping agent // Crystal Growth and Design. 2008. T.8, №7. C.2101-2107.
- 4. Комлев В.С., Фадеева И.В., Гурин А.Н., Ковалева Е.С., Смирнов В.В., Баринов С.М. Влияние содержания карбонат-групп в карбонатгидроксиапатитовой керамике на ее поведение in vivo. // Неорганические материалы. 2009. Т.45. №3. С.373-378.

НАНОПОРИСТЫЕ СОПОЛИМЕРЫ *М*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С (ДИ)МЕТАКРИЛАТАМИ — ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНО ИМПРИНТИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И НОСИТЕЛИ ПЕПТИДОВ NANOPOROUS COPOLYMERS OF N-VINILPYRROLIDONE WITH (DI)METACRYLATES AS POTENTIAL MOLECULAR IMPRINTED POLYMERS AND PEPTIDE CARRIERS

Фадеева Н.В.¹, Горшкова А.И.^{1,2}, Кнерельман Е.И.¹, Давыдова Г.И.¹, Курмаз С.В.¹, Fadeeva N.V.1, Gorshkova A.I.1,2, Knerelman E.I.1, Davydova G.I.1, Kurmaz S.V.1 *1 Россия, Институт проблем химической физики РАН, fadeeva_nat@icp.ac.ru* ² Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Одним из актуальных направлений в области полимерной химии является создание молекулярно импринтированных полимеров (МИП), способных повторно распознавать импринт-молекулы или молекулы, близкие к ним по строению, форме и размеру [1]. Однако при синтезе полимерного матрикса методом нековалентного биомолекулярного импринтинга исследователи сталкиваются с проблемами сохранения нативной структуры импринт-биомолекулы, образования четкого отпечатка, обеспечения доступности сайтов связывания и пр. Для преодоления этих трудностей используют импринт-макромолекулы, устойчивые при полимеризации, — модельные соединения биополимера, близкие к нему по химической природе и размеру и пр. Проблема доступа к сайту связывания решается с помощью создания пористых матриксов [2]. Кроме сложности создания МИПов для биомолекул, необходимо решить проблемы, связанные с их доставкой в организм, уменьшением побочных эффектов [3-5], их пролонгированным высвобождением и пр [6-8]. В связи с этим, разработка полимерных матриксов с регулируемыми пористостью и функциональностью, способных не только селективно выделять биомолекулы из растворов, но и осуществлять их доставку, является актуальной задачей.

Цель настоящей работы – методом трехмерного макромолекулярного импринтинга получить сополимеры *N*-винилпирролидона (ВП) с (ди)метакрилатами, пригодные в качестве МИПов и носителей биомакромолекул. На стадии формирования полимерного матрикса предлагается использовать термически и химически стабильный разветвленный сополимер, образующий отпечаток в полимерной матрице, после удаления которого остается полость, доступная для связывания биомолекулы с полимерной матрицей благодаря ее нанопористой структуре.

Полимерные матриксы **1-3** получали трехмерной радикальной сополимеризацией смесей ВПдиметакрилат триэтиленгликоля (ДМТЭГ) и ВП-олигоэтиленгликоль метакрилат (ОЭГМ)-ДМТЭГ состава 40:60 и 40:10:50 и 40:20:40 мас.% в массе в присутствии соответствующих разветвленных сополимеров (РСП), растворимых и термодинамически совместимых с реакционной смесью, которые затем удаляли с помощью «хорошего» растворителя. РСП, в свою очередь, были синтезированы радикальной сополимеризацией в толуоле в присутствии передатчика цепи — 1-декантиола и охарактеризованы методами ГПХ, ¹Н ЯМР, ДРС.

Отдельные макромолекулы разветвленного сополимера, согласно данным ДРС, имеют сферическую форму и диаметр около 4-10 нм и могут служить потенциальным отпечатком макромолекулы, а их наноразмерные агрегаты - представлять собой заготовки для формирования нанопор. Более того, по данным ИК-спектроскопии,

гидратированный РСП [9] связывается с полярным ВП с образованием Н-комплекса, т.е. реализуется необходимое условие трехмерного нековалентного макромолекулярного импринтинга — образование предполимеризационного комплекса [2]. После экстракции изопропиловым спиртом разветвленного сополимера в монолитном полимерном матриксе (блочном образце) оставались мезопоры (2-50 нм) и отпечатки импринта с размером близким к диаметру отдельной макромолекулы. Таким образом, протокол приготовления полимерных матриксов формально соответствовал критериям создания МИПов [2]. К тому же, ранее нами было установлена их способность матрикса **1** избирательно сорбировать ПВП, который вследствие близкого строения, химической природы и размера рассматривали не только как модель импринт-макромолекулы [10,11], но и в качестве модели природных белковых молекул [12].

Полимерный матрикс 1 с удельной площадью поверхности *S*_{уд} ~20 м² г⁻¹ и объемом пор *V*_{пор} ~0.11 см³ г⁻¹, а также непористый сетчатый сополимер ВП-ДМТЭГ с величиной *S*_{уд} менее 1 м² г⁻¹ апробировали как сорбенты меланотана-II (MTII) - синтетического аналога *α*-меланоцит стимулирующего гормона, состоящего из аминокислотных остатков Ac-NIe-cyclo[Asp-His-D-Phe-Arg-Trp-Lys]-NH₂ (рис. 1а) и участвующего в регуляции различных физиологических процессов [13-18]. В его структуре имеется множество различных функциональных групп — С=О, N-H, СООН, NH₂, определяющих возможность его связывания со свободными и/или гидратированными С=О группами лактамного цикла ВП-звеньев полимерной сетки посредством водородной связи.



Рис.1 Химическая формула (а) меланотана —II и абсорбционный спектр водного раствора МТІІ с концентрацией 7.8×10⁴ М при 25°С (б).

Методом электронной абсорбционной спектроскопии изучали процессы сорбции олигопептида [19] полимерным матриксом **1** и непористым сополимером ВП-ДМТЭГ. В спектре поглощения водного раствора МТІІ имеется полоса поглощения с максимумом при длине волны ~280 нм (рис. 16), которая соответствует ароматическому аминокислотному остатку триптофана (Trp). В ходе эксперимента в течение 24 суток форма, структура, оптическая плотность этой полосы не изменялись, что указывало на стабильность олигопетида в водном растворе. Объем и диаметр молекул МТІІ, рассчитанные из данных Chemcraft, составляют, соответственно, ~4.5 нм³ и ~2 нм и, следовательно, молекулы меланотана-ІІ вместе с растворителем легко диффундируют в поры полимерного матрикса.

Матрикс **1** сорбировал значительно больше MTII (*S*_{max} = 60%), чем непористый сополимер ВП-ДМТЭГ, для которого это значение составляло всего ~15%. Причиной этого, очевидно, является пористая структура матрикса, благодаря которой центры сорбции — гидратированные и свободные C=O группы лактамного цикла ВП-звеньев становятся доступными для связывания с олигопептидом. В обоих случаях сорбция носила ступенчатый характер, обусловленный медленным набуханием полимерных структур и увеличением скорости диффузии раствора MTII.

Процесс десорбции MTII из непористого сополимера ВП-ДМТЭГ протекал быстро и носил ступенчатый характер; на начальном этапе вымывалось около 22% MTII. Затем скорость десорбции возрастала вновь, и значение предельной десорбции достигало ~57%. Между тем, процесс десорбции MTII из полимерного матрикса 1 протекал медленнее, и за время эксперимента значение предельной десорбции составляло только ~20%, несмотря на наличие в нем пор, т.е. имело место пролонгированное выделение MTII из MИПа. Это, очевидно, обусловлено связыванием молекул олигопептида с функциональными группами полимерного матрикса и образованием H-комплексов различной энергетики и прочности. С учетом полученных новых экспериментальных данных о способности полимерного матрикса 1 сорбировать олигопептид из водного раствора и замедленно его выделять, можно сделать вывод о перспективности нанопористых полимерных матриксов ВП-ДМТЭГ в качестве МИПов и носителей биомолекул, например, пептидов глобулярной природы с размером не более 10 нм.

Один из способов увеличения количества центров связывания и размера пор в полимерном матриксе ВП-ДМТЭГ состоит в его модификации звеньями гидрофильного сомономера, например, олигоэтиленгликоль метакрилата. Методом низкотемпературной адсорции азота определяли пористую структуру полимерных матриксов с различным содержанием ОЭГМ. На рисунке 2 приведены изотермы адсорбции-десорбции и кривые распределения пор по размерам полимерных матриксов **2** и **3**. Они указывают на наличие в полимерных сетках, преимущественно, мезопор с диаметром от 2 до 50 нм.



Рис.2 Изотермы адсорбции-десорбции (а) и кривые распределения пор по размерам (б) для полимерных матриксов 2 (1, 2), 3 (3) при времени экстракции 3.5 (1), 7 (2, 3) ч.

В таблице 1 приведены параметры нанопористой структуры полимерных матриксов **1-3** в зависимости от условий экстракции РСП.

Секция II: Биоматериалы и технологии

Полимерные	Услови	ія экстракции	S.,, м²/г	I∕ см ³ /г		
матриксы	Растворитель	T, ℃	Время, ч	<i>3y</i> <u>µ</u> , 11 <i>7</i> 1		
1	ИПС	80	7.0	20.00	0.110	
C	MDC	80	7.0	5.00	0.057	
Z	ИПС		3.5	4.50	0.016	
3	ИПС	80	7.0	2.00	0.011	

Таблица 1. Параметры пористой структуры экстрагированных полимерных сеток, по данным БЭТ

По данным низкотемпературной адсорбции азота, модификация сетчатых сополимеров ВП-ДМТЭГ метакриловым сомономером приводит к снижению величин *S*_{уд} и *V*_{пор}. По-видимому, это связано с его высокой полярностью. Изотерма адсорбции-десорбции сетчатого сополимера с наибольшим содержанием ОЭГМ (рис. 2а, кривая *3*) близка к III типу по классификации ИЮПАК и является характерной для объектов, в которых имеет место слабое взаимодействие молекул азота (неполярного адсорбата) с полярной сеткой. Метод БЭТ, повидимому, занижает значения удельной поверхности и объема пор для полимерных матриксов, модифицированных ОЭГМ. Для оценки их удельной поверхности может быть эффективным метод сорбции красителя, например, бенгальского розового [20]. Предполагается, что нанопористые полимерные сетки ВП-ДМТЭГ, модифицированные ОЭГМ, представляют собой потенциальные МИПы и носители белковых молекул.

Таким образом, в работе предложен оригинальный подход получения молекулярно-импринтированных полимеров *N*-винилпирролидона, основанный на использовании разветвленного сополимера одновременно в качестве порогена и модели шаблона макромолекулы. Данный подход может быть универсальным при создании МИПов и носителей белковых молекул различного размера при выборе соответствующей модели импринт-макромолекулы.

Работа выполнена по теме Госзадания АААА-А19-119032690060-9 и АААА-А19-119022690098-3 с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы» (№ 77601).

- 1. Kryscio D.R., Peppas N.A., Critical review and perspective of macromolecularly imprinted polymers//Acta Biomaterialia, 2012,volume 8. P.461-473.
- 2. Dmitrienko E.V., Pyshnaya I.A., Martyanov O.N., Pyshnyi D.V., Molecularly imprinted polymers for biomedical and biotechnological applications//Russ. Chem. Rev., 2016,volume 85. P.513-536.
- 3. Hadley M.E., Discovery that a melanocortin regulates sexual functions in male and female humans//Peptides, 2005,volume 26. P.1687-1689.
- 4. Paurobally D., Jason F., Dezfoulian B., Nikkels A.F., Melanotan associated melanoma//J. Dermatol., 2011,volume 164. P.1403-1405.
- 5. Hjuler K.F., Lorentzen H.F., Melanoma associated with the use of melanotan//Dermatology, 2014,volume 228. P.34-36.
- 6. Salonen J., Laitinen L., Kaukonen A.M., Tuura J., Björkqvist M., Heikkilä T., Vähä-Heikkilä K., Hirvonen J., Lehto V.-P., Mesoporous silicon microparticles for oral drug delivery: loading and release of five model drugs//J. Control. Release, 2005, volume 108. P.362-374.
- 7. Tan M.L., Choong P.F., Dass C.R., Recent developments in liposomes, microparticles and nanoparticles for protein and peptide drug delivery//Peptides, 2010,volume 31. P.184-193.

- 8. Kilpeläinena M., Mönkäre J., Vlasova M.A., Riikonen J., Lehto V.-P., Salonen J., Järvine K., Herzig K.-H., Nanostructured porous silicon microparticles enable sustained peptide (Melanotan II) delivery//Eur. J. of Pharmaceutics and Biopharmaceutics, 2011,volume 77. P.20-25.
- 9. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Ignat'ev V.M., Emel'yanova N.S., Structure and state of water in branched copolymers of *N*-vinylpyrrolidone with triethylene glycol dimethacrylate. Experimental and quantum chemical study//ChemistrySelect, 2020.
- 10. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Knerelman E.I., Davydova G.I., Structure and properties of networks based on *N*-vinylpyrrolidone and triethylene glycol dimethacrylate//Polym. Sci., Ser. B, 2018,volume 60. P.195-203.
- 11. Kurmaz S.V., Fadeeva N.V., Grishchuk A.A., Knerelman E.I., Davydova G.I., Nanoporous polymer networks of *N*-Vinylpyrrolidone with triethylene glycol dimethacrylate and sorption of macromolecules//Polym. Sci., Ser. A, 2019,volume 61. P.186-193.
- 12. Топчиев Д.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Тимофеева Л.М., Кинетические аномалии при радикальной полимеризации *№* винилпирролидона//Высокомолекулярные соединения А, 1997, том 39. № 7. С.1129-1139.
- 13. Giraudo S.Q., Billington C.J., Levine A.S., Feeding effects of hypothalamic injection of melanocortin 4 receptor ligands//Brain Res., 1998,volume 809. P.302-306.
- 14. Dorr R.T., Ertl G., Levine N., Brooks C., Bangert J.L., Powell M.B., Humphrey S., Alberts D.S., Effects of a Superpotent Melanotropic Peptide in Combination With Solar UV Radiation on Tanning of the Skin in Human Volunteers//Arch. Dermatol., 2004,volume 140. P.827-835.
- 15. Paiva L., Sabatier N., Leng G., Ludwig M., Effect of melanotan-II on brain fos immunoreactivity and oxytocin neuronal activity and secretion in rats//J. of Neuroendocrinology, 2017,volume 29. P.1-13.
- 16. da Silva A.A., Freeman J.N., Hall J.E., do Carmo J.M., Control of appetite, blood glucose, and blood pressure during melanocortin-4 receptor activation in normoglycemic and diabetic NPY-deficient mice//Am. J. Physiol. Regul. Integr. Comp. Physiol., 2018,volume 314. P.533-539.
- 17. Cyr N.E., Steger J.S., Toorie A.M., Yang J.Z., Stuart R., Nillni E.A., Central Sirt1 regulates body weight and energy expenditure along with the POMC-derived peptide α-MSH and the processing enzyme CPE production in diet-induced obese male rats//Endocrinology, 2014,volume 155. P.2423-2435.
- 18. Krashes M.J., Lowell B.B., Garfield A.S., Melanocortin-4 receptor-regulated energy homeostasis//Nature neuroscience, 2016,volume 19. P.206-219.
- 19. Fadeeva N.V., Knerelman E.I., Davydova G.I., Emel'yanova N.S., Kurmaz S.V., Mesoporous polymer networks of *N*-vinylpyrrolidone with triethylene glycol dimethacrylate as potential macromolecularly imprinted material and oligopeptide carrier//Mendeleev Communications, 2020.
- 20. Курмаз С.В., Фадеева Н.В., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Получение пористых полимерных сеток *N*винилпирролидона с диметакрилатом триэтиленгликоля и определение их удельной площади поверхности с помощью бенгальского розового//Журнал прикладной химии, 2018, том 91. С.115-122.

РАЗРАБОТКА ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ И ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ЗАМЕЩЕНИЯ ДЕФЕКТОВ КОСТНОЙ ТКАНИ DEVELOPMENT OF HYDROGELS BASED ON BIOPOLYMERS AND CALCIUM PHOSPHATES FOR SUBSTITUTION OF DAMAGED BONE TISSUE

Фетисова В.Э., Тетерина А.Ю., Котяков А.А., Егоров А.А., Баринов С.М., Комлев В.С. Fetisova V.E., Teterina A.U., Kotyakov A.A., Egorov A.A., Barinov S.M., Komlev V.S. *Россия, Москва, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН (ИМЕТ РАН), victoria.phetisova@yandex.ru*

В настоящее время человечество всё чаще сталкивается с проблемой широкого распространения разрушения костной ткани. В последние годы было проведено множество исседований материалов для реконструкционной медицины на основе фосфатов кальция. По итогам этих исследований стало очевидным, что одни из лучших результатов в оптимизации процессов реорганизации костных дефектов позволяет получить использование трикальций фосфата (ТКФ), обеспечивающего хорошую биологическую совместимость и скорость резорбции. Одной из важных составляющих для изучения материалов тканевой инженерии и замещения дефектов костной ткани является порошок ТКФ. [1]

Материалы на основе исключительно ТКФ довольно хрупкие, поэтому на данный момент проводится множество исследований материалов на основе биополимеров и ТКФ. В качестве биополимеров широко используют полимеры животного и растительного происхождения. Однако наиболее распространёнными являются материалы на основе растительных биополимеров, поскольку биополимеры животного происхождения не исключают возможность передачи инфекций и заболеваний. [2,3]. Таким образом, для использования в композиционных материалах в качестве основного компонента наиболее интересными кажутся альгинат натрия и карбаксиметилцеллюлоза натрия.

На основании этого, в данной работе было исследовано изменение вязкости гидрогелей на основе биополимеров альгината натрия и карбоксиметилцеллюлозы натрия в зависимости от их содержания в гидрогелях, а также изменение вязкости полученных составов при введении в них ТКФ. На основе полученных данных были выполнены комплексные исследования модельных образцов полученных составов, а именно: исследования структуры, пористости и прочности образцов. Также проведены исследования деградации в буферном растворе, имитирующем плазму крови, прочности и структуры образцов после деградации.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания № 007-00129-18-00.

- 1. Баринов С.М., Комлев В.С. Биокерамика на основе фосфатов кальция. // М.: Наука, 2014. 204 с.
- 2. Олтаржевская Н.Д., Кричевский Г.Е., Коровина М.А., Гусев И.В. Биополимеры в медицине. Успехи, проблемы, будущее. // Биофармацевтический журнал. 2017. Т.9, №2. С.3-25
- 3. Карякина Е.В., Гладкова Е.В., Бабушкина И.В. и др. Репаративная регенерация мягких тканей крыс при действии ранозаживляющего композита // Российский физиологический журнал имени И.М. Сеченова. 2013. Т.99, №6. С.737-744

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ХИТИН/ХИТОЗАН-МЕЛАНИНОВЫХ KOMПЛЕКСОВ HERMETIA ILLUCENS OBTAINING AND STUDY OF PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF CHITIN/CHITOSAN-MELANIN COMPLEXES FROM HERMETIA ILLUCENS

Хайрова А.Ш.¹, Лопатин С.А.¹, Варламов В.П.¹ Khayrova A.S., Lopatin S.A., Varlamov V.P. ¹ Россия, ФИЦ Биотехнологии РАН, adelya15@mail.ru

Ожидается, что к 2050 году численность мирового населения достигнет 9 миллиардов, что влечет за собой разработку новых подходов для эффективного использования биоресурсов. Муха черная львинка *Hermetia illucens* — уникальное насекомое, личинки которого способны перерабатывать широкий спектр органических отходов [1]. Данная технология уже применяется в промышленных масштабах по всему миру [2]. Важно отметить, что помимо утилизации органических отходов и производства белка и жира, насекомые служат источниками и других важных биологически активных веществ, таких как хитин и меланин.

Хитин является вторым наиболее распространенным полисахаридом на Земле после целлюлозы. В последнее время акцент на экологически чистые технологии вызывает интерес к биополимерам из-за их функциональности и большей биоразлагаемости по сравнению с синтетическими полимерами. Хитозан получают путем дезацетилирования хитина. Это производное нашло широкое применение во многих областях, включая биотехнологию, пищевую промышленность и медицину, благодаря его исключительным свойствам [3].

Одним из наиболее распространенных пигментов, содержащихся в кутикуле насекомого, является меланин, который играет важную роль в окрашивании, заживлении ран и врожденном иммунитете насекомых [4]. В пределах животного мира меланины классифицируются на эумеланин (который придает коричневуючерную окраску) и флеомеланин (красно-желтую окраску) [5]. Хорошо известно, что меланины обладают фотозащитной функцией - они защищают кожу от вредного воздействия ультрафиолета и видимого излучения [6]. Результаты исследований показали, что меланин способен рассеивать 99% поглощенного ультрафиолетового и видимого излучения, что делает его оптимальным фотопротектором [7].

Меланин образуется на более поздних стадиях развития черной львинки и связан с хитином прочными ковалентными связями. На основании этой информации можно предположить, что в комплексе с хитозаном два биополимера будут дополнять и усиливать биологическую активность друг друга. В этом исследовании в качестве исходного материала использовались кутикула куколок и подмор *Hermetia illucens*, из которых были получены и охарактеризованы хитин- и хитозан-меланиновые комплексы. Также были исследованы антиоксидантная и фотопротекторная актиности полученных соединений — хитозана, меланина и хитозан-меланинового комплекса.

Кутикулу куколок и подмор *H. illucens* подвергали стадиям деминерализации, депротеинирования - обезжиривания и дезацетилирования [8]. Результаты физико-химических анализов представлены в таблице 1. Важно отметить, что ранее в литературе не были определены примеси в хитин/хитозан-меланиновых комплексах [9].

Предполагалось, что для удаления белка и жира из кутикулы куколок и подмора подойдут условия, ранее используемые для ракообразных и подмора пчел [10]. Первоначально, после проведения стадии деминерализации в 1% HCI применялись две концентрации NaOH – 5 и 10% (в/в).

Тем не менее, такой обработки оказалось недостаточно, чтобы удалить белок и жир из хитин-меланиновых комплексов, и концентрация щелочи была увеличена до 30 и 50%. В частности, это было наиболее ярко выражено в случае с подмором, в котором оставшееся содержание жира было 21-27%. Это можно объяснить тем, что жир в подморе отличается и может содержать воск. В связи с этим для подмора была введена дополнительная

стадия обезжиривания диэтиловым эфиром после проведения деминерализации, в результате чего удалось удалить весь жир.

Ранее нами было показано, что обработка хитина из черной львинки 50% щелочью позволяет получать хитозан со степенью дезацетилирования 90%, в то время как обработка более слабой щелочью, 30% не приводит к деацетилированию хитина [11]. Было замечено, что количество удаляемого белка не коррелирует напрямую с концентрацией используемой щелочи. Это можно объяснить тем, что более концентрированная щелочь более плотная и вязкая, что не позволяет ей эффективно смачивать материю и проникать в нее. Исходя из этого, целесообразно получать хитозан-меланиновый комплекс из хитин-меланинового комплекса, а не из деминерализованного сырья.

Было сделано важное наблюдение, что кутикула куколки имеет двухслойную структуру (рис. 1). Внутренний белый слой представляет хитин, а внешний темный — хитин-меланиновый комплекс. Внутренний хитиновый слой можно удалить методом прямой экстракции с использованием фосфорной кислоты [12]. При дезацетилировании кутикул получается смесь хитозана и хитозан-меланинового комплекса. Хитозан может быть отделен от хитозан-меланинового комплекса путем растворения в уксусной кислоте.

Данные ЭПР анализа (табл. 2) показывают, что содержание меланина как в хитин-, так и в хитозанмеланиновом комплексе, полученных из подмора, одинаковое и составляет более 14%. Это уникальное свойство черной львинки и не наблюдается у других видов насекомых. Например, хитозан-меланин комплексы с высоким содержанием меланина из подмора пчел получить невозможно, поскольку меланин удаляется во время реакции дезацетилирования [13].

Стадия обработки	Кутикула куколок			Подмор		
	%жира	%золы	%белка	%жира	%золы	%белка
Исходный материал	8,91	10,51	H/0*	27,08	5,16	H/0
Деминерализация (1% HCI)	11,26	1,67	H/O	26,63	2,71	H/O
5%-NaOH	0,86	H/O	21,78	21,17	H/0	19,88
10%-NaOH	5,45	H/O	11,57	26,63	H/0	11,45
30%-NaOH	0,40	H/O	1,69	7,80	H/0	3,82
50%-NaOH	0	H/0	2,83	5,40	H/0	8,18
Обезжиривание ((C ₂ H ₅) ₂ O)	-	H/0	H/0	0	H/0	H/O

Таблица 1. Данные анализа кутикулы куколки и подмора H. illucens после различных стадий обработки

*Н/О – не определено

Таблица 2. Данные ЭПР анализа

Образец	Кутикула	Хитин-	Хитозан-	Подмор	Хитин-	Хитозан-
	куколки	меланиновый	меланиновый		меланиновый	меланиновый
		комплекс из	комплекс из		комплекс из	комплекс из
		кутикулы куколки	кутикулы куколки		подмора	подмора
д-фактор	2,0040	2,0046	2,0045	2,0022	2,0043	2,0043
ΔB_{pp}	6,1	5,9	5,8	6,0	5,5	5,4
N × 10 ⁻¹⁷ ,	2,9	1,5	0,75	4,7	5,7	5,7
спин/г						
%,	6,7	3,8	1,9	10,9	14,3	14,3
меланин						



Puc.1 Кутикулы куколок H. illucens (слева), экстрагированный из них хитин (в правом нижнем углу), хитин-меланиновый комплекс (в правом нижнем углу).

Антиоксидантные свойства хитозан-меланинового комплекса были сопоставлены со свойствами отдельных биополимеров. Антиоксидантная активность оценивалась по способности улавливать свободные стабильные радикалы по радикалу DPPH (1,1-дифенил-2-пикрилгидразил). DPPH тест проводился спектрофотометрическим методом со спиртовым раствором радикала DPPH концентрацией 0,1 г/моль при длине волны 517 нм. Измерения были проведены через 30 мин и построены кривые зависимости % ингибирования радикалов DPPH от концентрации исходного антиоксиданта, представленные на рис. 2. Кривые были построены для разных концентраций (0, 0,125, 0,25, 0,5, 1 мг/мл) меланина, хитозана и хитозан-меланинового комплекса *H. illucens*, а также крабового хитозана (Sigma, CША). Извлечение меланина из щелочного экстракта проводили по методу [14] осаждением концентрированной соляной кислотой. Полученный меланин лиофильно сушили.

Исходя из результатов исследования антирадикальной активности, можно сделать вывод о том, что меланин в комплексе с хитозаном усиливают активность друг друга, что доказывает синергетический эффект этих биополимеров.



Рис.2 Данные по антирадикальной активности.

В этой работе впервые были получены и охарактеризованы хитин- и хитозан-меланиновые комплексы из *Hermetia illucens*. Были подобраны оптимальные условия для удаления примесей. По данным ЭПР анализа, подмор *H. illucens* является уникальным источником хитозан-меланинового комплекса с содержанием меланина более 14%. Результаты исследования антиоксидантной и фотопротекторной активностей подтвердили, что хитозан-меланиновые комплексы обладают более высокой биологической активностью по сравнению с меланином и хитозаном по отдельности и являются перспективными объектоми для изучения в будущем.

- 1. Müller A., Wolf D., Gutzeit H., The black soldier fly, Hermetia illucens a promising source for sustainable production of proteins, lipids and bioactive substances // Z. Naturforsch., 2017, vol. 72. P.352-363.
- 2. Vogel H., Müller A., Heckel D.G., Gutzeit H., Vilcinskas A., Nutritional immunology: Diversification and dietdependent expression of antimicrobial peptides in the black soldier fly Hermetia illucens // Dev. Comp. Immunol., 2017, vol. 78. P. 141-148.
- 3. Knidri E.H., Belaabed R., Addaou A., Laajeb A., Lahsini A., Extraction, chemical modification and characterization of chitin and chitosan // Int. J. Biol. Macromol., 2018, vol. 120. P. 1181-1189.
- 4. Bilandžija H., Laslo M., Porter M.L., Fong D.W., Melanization in response to wounding is ancestral in arthropods and conserved in albino cave species // Sci. Rep., 2017, vol. 7. P 1-11.
- 5. Vahidzadeh E., Kalra A.P., Shankar A., Melanin-based electronics: From proton conductors to photovoltaics and beyond // Biosens. Bioelectron., 2018, vol. 122. P. 127-139.
- 6. Brenner M., Hearing V.J., The protective role of melanin against UV damage in human skin // J. Photochem. Photobiol., 2008, vol. 84. P. 539-549.
- 7. Meredith P., Riesz J., Radiative relaxation quantum yields for synthetic eumelanin // J. Photochem. Photobiol., 2004, vol. 79. P. 211-216.
- 8. Заявка на патент РФ (рег. номер 2019144495): Лопатин С.А., Хайрова А.Ш., Варламов В.П., Соколов И.В. Способ получения ковалентно-связанного хитозан-меланинового комплекса из мухи черная львинка Hermetia illucens.
- Waśko A., Bulak P., Polak-Berecka M., Nowak K., Polakowski C., Bieganowski A., The first report of the physicochemical structure of chitin isolated from Hermetia illucens // Int. J. Biol. Macromol., 2016, vol. 92. P. 316-320.
- Бакулин А.В., Велешко И.Е., Румянцева Е.В., Левов А.Н., Бурмистрова Л.А., Хисматуллин Р.Г., Курченко В.П., Варламов В.П., Кривцов Н.И., Получение хитин-меланиновых комплексов из Apis mellifera и изучение возможности их использования в качестве сорбентов радионуклидов // Доклады РАСХН, 2011. №5. С.48-51.
- 11. Khayrova A., Lopatin S., Varlamov V., Black soldier fly Hermetia illucens as a novel source of chitin and chitosan // Int. J. Sci., 2019, vol. 8. P. 81-86.
- 12. Лопатин С.А., Хайрова А.Ш., Варламов В.П., Соколов И.В. Способ получения хитина из личинок черной львинки Hermetia illucens, Патент РФ №2680691, Бюл. № 6, 2019.
- 13. Бастраков А.И., Донцов А.Е., Ушакова Н.А., Муха черная львинка Hermetia illucens в условиях искусственного разведения возобновляемый источник меланин-хитозанового комплекса // Известия Уфимского Научного Центра РАН, 2016, №4. С.77-79.
- 14. Ushakova N., Dontsov A., Sakina N., Bastrakov A., Ostrovsky M., Antioxidative Properties of Melanins and Ommochromes from Black Soldier Fly Hermetia illucens // Biomolecules, 2019, vol. 9. P. 408.

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ АНИОН-ЗАМЕЩЕННЫХ КАЛЬЦИЙ-СУЛЬФАТНЫХ ЦЕМЕНТНЫХ МАТЕРИАЛОВ.

DEVELOPMENT AND RESEARCH OF PROPERTIES THE ANION-SUBSTITUTED CALCIUM SULPHATE CEMENTS

Хайрутдинова Д.Р.¹, Гольдберг М.А.¹, Крохичева П.А.¹, Антонова О.С.¹, Смирнов С.В.¹, Баринов С.М.¹ Khayrutdinova D.R., Goldberg M.A., Krokchicheva P.A., Antonova O.S., Smirnov S.V., Barinov S.M.

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Россия, Москва, Ленинский пр. 49, 119334, dvdr@list.ru

Современным подходом в создании материалов для восстановления и регенерации костной ткани является получение пористых костных цементов. Одним из методов получения пор в цементном материале является введение в качестве второго компонента сульфата кальция (СК), который за счет своей высокой скорости биорезорбции может формировать поровое пространство в условиях *in vivo* [1]. Но его высокая растворимость может стать препятствием его использования в качестве биорезорбируемого компонента [2]. Синтез замещенных форм СК дает возможность регулировать его растворимость, что позволит увеличить область его применения в реконструктивно – восстановительной хирургии и стоматологии [3].

В настоящей работе проводили синтез и исследование композиционных цементов на основе системы αтрикальцийфосфат (α-ТКФ)— замещенный сульфат кальция (СК).

Исходные порошковые материалы (замещенный СК) получали методом химического осаждения солей с содержанием замещающего аниона в количестве 0, 5, 10 и 20 мол.%. Из полученных продуктов реакции получали гипсовые гранулы рамером около 500 мкм.

Синтез композиционных цементов проводии по схеме: цементная паста (α -ТКФ)+ модифицированные гранулы (СК)+цементная жидкость. Исследовали фазовый состав, время схватывания, механическую прочности, морфологию и деградацию в изотоническом растворе полученных цементых образцов.

В результате работы были полученны новые композиционные цементные материалы на основе системы α -трикальцийфосфат — анион-замещенный сульфат кальция (гранулы), которые могут найти свое применение в регенеративной медицине благодаря возможности формирования порового пространства в условиях *in vivo*.

Работа выполнена при поддержка гранта РФФИ «Создание кальцийфосфатных композиционных костных цементов, содержащих гранулы сульфата кальция: влияние состава, размера, пористости гранул на фазовый состав, микроструктуру, механические и биологические свойства цементов» № 18-03-00429а.

- 1. Синтез и свойства костных цементных материалов в системе фосфат кальция сульфат кальция / В. В. Смирнов и др. // Неорганические материалы. 2017. Т. 53, №. 10. С. 1099—1104.
- 2. Siek D., Czechowska J., Zima A., Ślósarczyk A. Biodegradable Cement Type Bone Implant Materials Based on Calcium Phosphates and Calcium Sulphate // Eng. Biomaterials. 2015. V. 18. № 133. P. 2–6.
- 3. Смирнов В.В., Хайрутдинова Д.Р., Смирнов С.В., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Баринов С.М. Костные цементы на основе магний замещённых сульфатов кальция//Доклады Академии наук. 2019. Т. 485. № 1. С. 48-52.

БИОМИМЕТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИГИДРОКСИБУТИРАТА ДЛЯ РЕКОНСТРУКТИВНОЙ ХИРУРГИИ

BIOMIMETIC MATERIALS BASED ON POLYHYDROXYBUTYRATE FOR RECONSTRUCTIVE SURGERY

Чубрик А.В., Сенатов Ф.С. Chubrik A.V., Senatov F.S.

Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», chubrix@misis.ru

Реконструктивная хирургия нуждается в разработке новых биорезорбируемых материалов для замещения костных дефектов. Такие материалы должны быть биосовместимыми, а их структура и физико-механические свойства должны быть приближены к нативной костной ткани для соответсвия свойству биомиметичности.

Известно, что современные металлические и керамические материалы, используемые для создания имплантатов, не соответствуют требованиям, предъявляемым к ним. Модуль упругости таких материалов значительно превышает модуль нативной костной ткани, что приводит к известному из литературы экранированию напряжений в системе кость-имплантат и последующему ремоделированию костной ткани пациента в соответствии с законом Вольфа, что может привести к ослаблению фиксации имплантата, а также травмам и необходимости повторной операции [1, 2].

Более того, металлический имплантат подвергается знакопеременной деформации со стороны тканей значительно превосходящей возможности металлов. Ткани деформируют металл более чем на 2 %, даже коррозионно стойкие металлы при деформациях свыше 0,5 % начинают корродировать, что приводит к иммунным реакциям и воспалениям [3]. Керамика же является хрупким материалом, особенно при нагрузках на изгиб, к тому же трудно сделать керамическое изделие сложной формы [4, 5].

С точки зрения биомеханики, оптимальный имплантат по своим свойствам должен быть подобен живой ткани, то есть обладать эластичностью, иметь схожую к ней диаграмму напряжение-деформация и присущую живым тканям величину гистерезиса на диаграмме нагрузка-разгрузка, что может быть обеспечено свойствами и архитектурой используемого полимерного материала [6].

На сегодняшний день широкое применение биополимеров можно обнаружить в области медицины благодаря наличию таких свойств как биосовместимость, биодеградация и биоактивность, низкая антигенность, способность поддерживать рост и пролиферацию клеток с соответствующими механическими свойствами, технологичность для формирования сложных форм с соответствующей пористостью, а также обеспечение механической прочности.

Использование биорезорбируемых полимерных материалов, выполняющих в течение необходимого времени поддерживающую функцию и постепенно распадающихся в среде организма (их продукты деградации полностью всасываются в жидкости организма без остатка и с минимальными токсическими эффектами), позволяет исключить необходимость проведения повторных операций.

Помимо полилактидов, перспективными деградируемыми биополимерами являются полиэфиры алкановых кислот — полигидроксиалканоаты (ПГА) — термопластичные разрушаемые линейные полиэфиры микробиологического происхождения. Хотя в области костной инженерии уже существуют полимерные материалы, такие как поликапролактон и полилактид, которые обладают большой биосовместимостью и биодеградацией, исследования показали, что некоторые типы ПГА демонстрируют лучшую биосовместимость и являются более благоприятными для адгезии клеток [7 – 9]. ПГА — это семейство полимеров различной химической структуры, образованных мономерами с длиной С-цепи от С₄ до C₁₂ и выше, от высококристалличных термопластов до резиноподобных эластомеров. Полигидроксибутират (ПГБ) — является наиболее распространенным типом ПГА, вырабатываемым многими микроорганизмами в условиях дефицита азота [10].

Немаловажным свойством материала для реконструктивной хирургии является биоактивность, которой можно добиться путем формирования композита из ПГБ и кальций-фосфатной керамики, например, гидроксиапатита (ГАП). ГАП и его модифицированные формы являются основным компонентом человеческих костей (до 70 масс. %) и используются в медицине как элементы, способствующие реминерализации. В имплантологии ГАП применяется как наполнитель, замещающий часть утерянной кости, и как покрытие имплантата, способствующее остеоинтеграции [11, 12]. Использование данного минерального компонента в матрице биорезорбируемого ПГБ является одним из путей повышения биоактивности получаемых имплантатов.

Формирование пористости для имитации костной ткани возможно путем использования порообразующего компонента (NaCl) [13, 14], регулируя размеры частиц которого, можно получать требуемый размер пор и пористость, достаточные для проникновения внутрь такого имплантата остеобластов, остеокластов и остеоцитов, и необходимые для успешной остеоинтеграции и минерализации.

Целью данной работы является разработка методов получения биомиметических имплантатов на основе ПГБ, имитирующих структуру трабекулярной кости, с добавлением ГАП для улучшения биоактивности.

Структура трабекулярной костной ткани в полученном пористом материале формировалась методом термопрессования в закрытой пресс-форме смесей, полученных в мельнице шарового планетарного типа путем добавления к порошку ПГБ и порошковой смеси ПГБ/15%ГАП порообразующего компонента — сферической соли NaCl гранулометрического состава 300 — 500 мкм для обеспечения пористости 70% — и удалением его путем растворения и вымывания.

Для равномерного распределения ГАП в матрице ПГБ используется высокоэнергетическая механоактивационная обработка в мельнице шарового планетарного типа, способствующая дезагрегации и диспергированию частиц ГАП. На следующем этапе происходит добавление соли в низкоэнергетическом режиме для исключения ее измельчения. Размер частиц соли определяет размер пор.

Микроскопические исследования с использованием СЭМ показали, что структура образцов с 70 % пористостью, показанная на рисунке 1, близка к нативной кости, преимущественный размер пор лежит в диапазоне 300 — 500 мкм, что подтверждает эффективность низкоэнергетического смешивания смеси ПГБ/ГАП/NaCI в мельнице шарового планетарного типа.

Исследование механических характеристик на сжатие полученных сплошных ПГБ образцов на универсальной испытательной машине в соответствии с международным стандартом ISO 604:2002 показало модуль упругости 7,35 ± 0,51 ГПа, предел текучести 56,33 ± 4,44 МПа, а предел прочности 102,38 ± 9,58 МПа. Данные значения достаточны для имитации трабекулярной костной ткани в случае формирования пористости [15].

Исследования *in vitro* на цитотоксичность с использованием выделенных из периферической крови здоровых доноров лимфоцитов, полученных из тромбоцитарно-лейкоцитарной массы. Культивированные мононуклеарные клетоки человека показали отсутствие токсичности и высокий уровень выживаемости клеток. Методом проточной цитометрии была оценена выживаемость, которая составила более 95% при инкубации клеток с образцами ПГБ в течение 5 дней. Микроскопические исследования показали, что клетки концентрируются в области вокруг образца, как показано на рисунке 2, что может говорить о предпочтительной пролиферации в связи со взаимодействием с материалом.



Рис. 1 Микрофотография СЭМ пористорого ПГБ.



Рис. 2 Распределение лимфоцитов вблизи образца ПГБ.

Таким образом, данная методика позволяет получать биомиметические материалы на основе ПГБ, имитирующие структуру и механические свойства нативной человеческой костной ткани. А проведенные исследования *in vitro* подтверждают безопасность использования полученных материалов в контакте со средой организма.

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 16-15-00133).

- 1. Wolff J. The Law of Bone Remodeling. Berlin, Heibelberg. 1986.
- Ruff C., Holt B., Trinkaus E. Who's afraid of the big bad Wolff?: "Wolff's law" and bone functional adaptation // American Journal of Physical Anthropology: The Official Publication of the American Association of Physical Anthropologists. – 2006. – V. 129. – №. 4. – P. 484-498.
- 3. Thomas P., Maier S., Summer B. Allergic reactions to metal implants // Materialwissenschaft und Werkstofftechnik: Entwicklung, Fertigung, Prüfung, Eigenschaften und Anwendungen technischer Werkstoffe. 2004. V. 35. №. 12. P. 997-1000.
- 4. Baino F., Vitale-Brovarone C. Bioceramics in ophthalmology // Acta biomaterialia. 2014. V. 10. №. 8. P. 3372-3397.
- 5. Matharu G. S. et al. Failure of a novel ceramic-on-ceramic hip resurfacing prosthesis // The Journal of arthroplasty. 2015. V. 30. № 3. P. 416-418.
- 6. Хлусов И. А., Пичугин В. Ф., Рябцева М. А. Основы биомеханики биосовместимых материалов и биологических тканей // Хлусов ИА, Пичугин ВД, Рябцева МА-Томск: Издательство Томского политехнического университета. — 2007. — С. 49-52.
- 7. Chen G. Q., Wu Q. The application of polyhydroxyalkanoates as tissue engineering materials //Biomaterials. 2005. T. 26. №. 33. C. 6565-6578.
- 8. Hu Y. J. et al. Biocompatibility of poly (3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate-co-3-hydroxyhexanoate) with bone marrow mesenchymal stem cells //Acta biomaterialia. 2009. T. 5. № 4. C. 1115-1125.
- Wei X. et al. Influence of poly (3-hydroxybutyrate-co-4-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) on growth and osteogenic differentiation of human bone marrow-derived mesenchymal stem cells //Journal of Biomedical Materials Research Part A: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials. – 2009. – T. 90. – № 3. – C. 894-905.
- 10. Dwivedi R. et al. Poly hydroxyalkanoates (PHA): Role in bone scaffolds //Journal of oral biology and craniofacial research. 2020. T. 10. №. 1. C. 389-392.
- Marques P., Reis R. Hydroxyapatite reinforcement of different starch-based polymers affects osteoblast-like cells adhesion/spreading and proliferation // Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems. – 2005. – V. 25. – P. 215-229.
- 12. Habibah T., Salisbury H. Hydroxyapatite Dental Material // Biomaterials. 2018.
- 13. Senatov F. S. et al. Comparative analysis of structure and mechanical properties of porous PEEK and UHMWPE biomimetic scaffolds //Materials Letters. 2019. T. 239. C. 63-66.
- 14. Chubrik A. et al. Highly porous PEEK and PEEK/HA scaffolds with Escherichia coli-derived recombinant BMP-2 and erythropoietin for enhanced osteogenesis and angiogenesis //Polymer Testing. 2020. C. 106518.
- 15. Morgan E. F., Bayraktar H. H., Keaveny T. M. Trabecular bone modulus–density relationships depend on anatomic site //Journal of biomechanics. 2003. T. 36. №. 7. C. 897-904.

О ДИАГНОСТИЧЕСКИХ ОСОБЕННОСТЯХ МЕТОДА ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ВИЗУАЛИЗАЦИИ ПО ОЦЕНКЕ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Шипко М.Н.¹, Сибирев А.Л.², Масленникова О.М.³, Степович М.А.⁴, Никонорова В.Г.⁵ ¹Россия, Ивановский государственный энергетический университет им. В.И. Ленина, michael-1946@mail.ru ²Россия, Ивановский государственный химико-технологический университет, alsibirev@mail.ru ³Россия, Центральная государственная медицинская академия Управления делами Президента Российской Федерации, о.m.maslennikova@gmail.com ⁴Россия, Калужский государственный университет им. К.Э. Циолковского,m.stepovich@rambler.ru

⁵Ивановская государственная медицинская академия,varvaranikonorova9@gmail.com

Реакционная способность, а, следовательно, и фармакологическая эффективность препаратов определяются не только их химическим составом и составом вспомогательных веществ, но и структурными особенностями их водных растворов: ближним порядком в расположении молекулярных комплексов, спецификой взаимодействия между ними и молекулами воды, электрохимическими параметрами (энергией переноса зарядов) и особенностями магнитоспиновых (магниточувствительных) областей системы [1].

Картины углового распределения электронов, прошедших через водные среды и вышедших в воздух, могут быть изучены по вызванному ими в воздухе и регистрируемому скользящему газовому разряду — т.н. газоразрядной визуализации (ГРВ) [2]. При этом ГРВ-изображения представляют собой совокупность максимумов, соответствующих направлениям (каналам) облегченного движения электронов. Ранее нами изучены ориентационные эффекты, наблюдающиеся при прохождении киловольтных электронов (9 кэВ) в жидких средах [3-8]: в изотропном мицеллярном растворе поверхностно-активного вещества — цетилтриметиламмония бромистого [5-7] и в крови и её составляющих до и после окисления [8]. В настоящей работе рассмотрены некоторые возможности использования ГРВ в диагностике лекарственных средств. Исследованы угловые зависимости распределения электронов, прошедших через капли растворов бисопролола без вспомогательных веществ и препараты бисопролола со вспомогательными веществами, произведённые различными фирмами по двум различным технологиям (I и II) — см. рис.



Рис. Угловые зависимости распределения электронов, прошедших через каплю растворов бисопролола концентрации 0,05%: а — без вспомогательных веществ, б — со вспомогательными веществами (технология I), в — со вспомогательными веществами (технология II).

Данные, полученные методом каналирования эмиссионных электронов при ГРВ анализе демонстрируют, что водные растворы исследованных лекарственных средств представляют сложные системы молекулярных ансамблей, формирующих структурные элементы с различным позиционным порядком в их пространственном расположении (имеются 6-8 стримерных максимумов). Особенности такого относительно высокого порядка связаны со спецификой кооперативных взаимодействий молекулярных комплексов воды с молекулами препарата бисопролола и вспомогательных веществ, вызывающих структурную организацию растворов на микро- и наноуровнях. Несмотря на то, что тонкий механизм гидратации в таких сложных водных системах остаётся не до конца понятным и требует дополнительных исследований, можно с уверенностью констатировать, что различия в выявленных эмиссионных (энергетических) эффектах будут отражаться и на фармакологической эффективности препаратов.

Исследования проведены при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00271), РФФИ и правительства Ивановской области (проект № 18-43-370012), а также РФФИ и правительства Калужской области (проект № 18-41-400001).

- 1. Андрианов А.М. Конформационный анализ белков: теория и приложения / Ин-т биоорган. химии НАН Беларуси. Минск: Беларус. навука, 2013. С.468-506.
- 2. Коротков К.Г. Принципы анализа в ГРВ биоэлектрографии. СПб.: Реноме, 2007. 286 с.
- 3. Шипко М.Н., Степович М. А.,. Сибирев А.Л, Мельникова О.С., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Ориентационные эффекты при каналировании киловольтных электронов в жидких средах // Известия РАН. Серия физическая, 2020, том. 84, № 7. С. 994-997.
- 4. Shipko M.N., Stepovich M.A., Sibirev A.L., Melnikova O.S., Smirnova A.I., Usoltzeva N.B. Orientational Effects of Kilovolt Electron Channeling in Liquid Media // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics, 2020, vol. 84, no. 7. P.820-823.
- 5. Шипко М.Н., Усольцева Н.В., Сибирев А.Л., Масленникова О.М., Смирнова А.И., Степович М.А., Габдулсадыкова Г.Ф. Влияние импульсных электромагнитных полей на позиционный и ориентационный порядок в водных растворах цетилтриметиламмония бромистого // Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2018, том. 18, № 1. С.47-54.
- Степович М.А., Шипко М.Н., Сибирев А.Л., Смирнова А.И., Усольцева Н.В. Особенности полевой эмиссии электронов при изменении позиционного порядка в коллоидных растворах цетилтриметиламмония бромистого // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2019, № 12. С. 88-93.
- Stepovich M.A., Shipko M.N., Sibirev A.L., Smirnova A.I., Usol'tseva N.V. Features of Field Electron Emission when Changing the Positional Order in Colloidal Solutions and Cetyltrimethylammonium Bromide Probe // Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 2019, vol. 13, issue 6, P. 1262-1266.
- 8. Stepovich M.A., Maslennikova O.M., Shipko M.N., Sibirev A.L. and Chrishtop V.V. The Use of Gas Discharge Visualization for Identifying Structured Peculiarities of Blood Components: Plasma, Platelets, and Erythrocytes // Journal of Cardiology and Cardiovascular Therapy, March 2018, vol. 9, issue 4. 555770.

СЕКЦИЯ III НАНОМАТЕРИАЛЫ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОЙ ПЛОЩАДИ ПОВЕРХНОСТИ ИЕРАРХИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛООКСИДОВ ОТ СОСТАВА DEPENDENCE OF THE SPECIFIC SURFACE AREA FOR HIERARCHICAL MATERIALS BASED ON METALLOOXIDE ON THE COMPOSITION

Абрашова Е.В.¹, Мараева Е.В.¹

Abrashova E.V., Maraeva E.V.

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Санкт - Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина)», katabr@mail.ru

В рамках современных тенденций перехода от микроразмеров функциональных элементов к наноразмерам все большее значение приобретает исследование свойств пористых иерархических материалов. Огромный пласт таких исследований включает изучение материалов на основе металлооксидов, поскольку такие материалы имеют широчайший спектр применений от производственных датчиков до медицинских высокочувствительных селективных диагностических устройств. Перспективным и востребованным методом получения пористых материалов является золь-гель метод. Но несмотря на активные исследования, все еще остаются вопросы о природе формирования пор, в особенности при взаимодействии нескольких материалов, образующих так называемые кислородные мостики Me-O-Me.

В работе [1] обсуждались зависимости параметров микропористой структуры иерархических материалов на основе металлооксидов кремния и олова от состава, были исследованы зависимости удельной площади поверхности пор от концентрации растворителя, уровня pH.

В продолжение исследований в этом направлении, в данной работе проводился сравнительный анализ для установления корреляции удельной и внешней поверхности образцов и концентрации допирующих компонентов. Для встраивания в оксидные цепочки использовались компоненты с валентностью, отличной от валентности гелеобразующего вещества. В результате была получена сложная система оксидов на основе Zn — Sn — Si - O. Методика получения подробно описана в [2,3]. В качестве прекурсоров для получения оксидов металлов использовались соли соответствующих металлов (хлориды), в качестве источника кремния и гелеобразующего вещества был выбран тетраэтоксисилан(ТЭОС).

Методика измерений. В работе измерения производились с помощью «Прибора для измерения удельной поверхности дисперсных и пористых материалов серии «СОРБИ» модификации СОРБИ- MS», ЗАО «МЕТА», Новосибирск по методу Брунауэра-Эммета-Теллера [4,5].

В работе была исследована площадь поверхности порошковых материалов на основе системы оксидов цинка, олова и кремния, полученных методом золь-гель, взятых в различных соотношениях.

Результаты занесены в таблице 1.

Таблица 1. Удельная площадь поверхности порошковых образцов при различном содержании оксидов металлов в системе Zn-Sn-Si-O

Номер образца на Состав композита, % по молю			Удельная площадь	
графике	ZnO	ZnO SnO ₂ SiO ₂		поверхности, м²/г
1	90	0	10	17
2	60	30	10	41
3	45	45	10	45
4	30	60	10	61
5	0	90	10	113

При исследовании развитости поверхности методом сорбометрии было установлено, что удельная площадь поверхности порошкового материала увеличивается при увеличении относительного содержания доли диоксида олова по отношению к содержанию оксида цинка в материале практически линейно (Риснок 1).





Таким образом, варьируя содержание доли диоксида олова и оксида цинка, можно управлять характером и степенью пористости получаемых структур.

В качестве примечания отметим, что в экспериментах наблюдается хорошая корреляция между данными сорбометрии и исследовании тонких пленок аналогичного состава методом АСМ [2]. Оценка пористости пленок, полученных методом золь-гель, производилась путем расчета фрактальной размерности.

Метод БЭТ более правомерен при анализе порошков, хотя при золь-гель синтезе предполагается, что на возникающих наночастицах формируется гелеобразный поверхностный слой, который имеет пористую структуру, проницаемую для потенциалопределяющих ионов и противоионов [6].

В микропорах адсорбционные поля от противоположных стенок накладываются. Адсорбционное поле микропоры навязывает свою структуру так, что в адсорбате отсутствуют фазовые переходы первого рода. Напротив, адсорбция на мезопористых адсорбентах, сопровождающаяся процессами капиллярной конденсации и гистеризис между изотермами адсорбции и десорбции широко используется для оценки размеров капилляров.

В то же время наблюдаемая корреляция результатов атомно-силовой микроскопии с данными, полученными методом сорбометрии может быть объяснена скейлинговыми соотношениями. Иными словами, фрактальная размерность оценивалась для масштабов, при которых размеры пор, как правило, относятся к макропористой группе.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-00712\19.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Абрашова Е.В., Мараева Е.В., Исследование зависимости параметров микропо-ристой структуры иерархических материалов на основе металлооксидов от соста-ва// Сборник материалов, Четвертый междисциплинарный научный форум с меж-дународным участием "Новые материалы и перспективные технологии", г.Москва, 27-30 ноября, 2018г., Т.1, с.10-13
- 2. Абрашова Е.В., Изменение морфологических и структурных свойств тонких пленок на основе системы SnO2- SiO2, полученным золь-гель методом при модификации их оксидом цинка// Известия ЛЭТИ/№ 04, 2014, с. 3-7.
- 3. Пермяков Н.В., Абрашова Е.В., Мараева Е.В., Получение пористых наноструктур на основе оксидов металлов системы ZnO—SnO2—SiO2 золь-гель методом // Технология наноматериалов и наноструктур, ООО «Издательство «Радиотехника»», «Наноматериалы и наноструктуры – XXI век». № 2., Т. 9, 2018г, с. 28-31
- 4. Киселев А.В. // Методы исследования структуры высокодисперсных и пористых тел. М.:Изд-во АН СССР, 1953.-с.86
- 5. Леньшин А.С., Мараева Е.В.. Исследование удельной поверхности перспективных пористых материалов и наноструктур методом тепловой десорбции азота // Известия государственного электротехнического университета. Сер. Физика твердого тела и электроника, № 6, 2011 г., с. 9-16.
- 6. Шабанова Н. А., Саркисов П. Д. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. 328 с.)

ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА СВЯЗАННЫХ С РОДАМИНОМ Б. PRODUCTION OF IRON OXIDE COMPOSITE NANOPARTICLES BOUND WITH RHODAMINE B.

Алхилали Х. А¹., Мурадова А.Г¹., Юртов Е.В¹. Alhilali H.A., Muradova A.G., Yurtov E.V.

¹ Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, e-mail: hasan_a_eng@yahoo.com; aytanmuradova@gmail.com; nanomaterial@mail.ru.

В данном исследовании были получены магнитные композитные наночастицы оксида железа, которые связываются химическими связями с производным родамином Б. Магнитные наночастицы оксида железа были получены способами соосаждения и старения. Результаты показывают тесную ассоциацию между магнитными наночастицами (10-100) нм и модифицированным родаминовым красителем, которая приводит к образованию бифункциональных люминесцентных магнитных наночастиц.

Нанотехнология охватывает большое количество областей, таких как химическая, биологическая, физическая, медицинская, электроника и машиностроение. В частности, многообещающие применения нанотехнологий в биологии и медицине, с новыми областями исследований, такими как доставка лекарств, диагностика заболеваний и молекулярная визуализация. В медицине исследователи стремятся производить материалы и инструменты в качестве датчиков, которые можно использовать для мониторинга человеческих параметров, тканевой инженерии и каркаса для клеток [1].

Небольшой размер наночастиц дает новые свойства и открывает возможности для уникальных применений. Первые исследования наночастиц начались с одиночных наночастиц металлов и оксидов металлов, потому что они были представлены с другими свойствами, чем объемные материалы. После этого исследователи обнаружили, что некоторые типы полупроводниковых композитных наночастиц работают намного лучше по сравнению с одиночными полупроводниками [2]. Эти результаты открыли новую главу наноматериалов, в которой комбинация двух или более компонентов может привести к усилению их отдельных компонентов и развить новые свойства в некоторых случаях [3]. Есть много способов объединить различные компоненты в одну наноструктуру, однако наноструктурам ядро-оболочка было уделено гораздо больше внимания, поскольку в этом типе структуры достигается максимальное взаимодействие между компонентами [4].

Суперпарамагнитные наночастицы оксида железа имеют многообещающие перспективы применения в медицине и технике, поскольку они обладают преимуществами как парамагнетизм, так и свойства, обусловленные наноразмерным эффектом. Наночастицы магнетита (Fe₃O₄) считаются наиболее перспективным магнитным оксидом из-за его различных технологических применений, включая феррожидкости, адсорбенты для очистки сточных вод, хранение данных, катализ и биообработка.

Люминесцентные магнитные наночастицы являются основными функциональными наночастицами благодаря их широкому диапазону перспективных применений. Люминесцентные композитные наночастицы широко используются для зондирования, визуализации и обнаружения, причем люминесцентный краситель, наночастицы с оболочкой из диоксида кремния с покрытием, являются одними из наиболее полезных, поскольку они обладают химической стабильностью, высокой интенсивностью, биосовместимостью и нетоксичностью. Объединение люминесцентных и магнитных наночастиц оксида железа в магнито-люминесцентные нанокомпозиты с бифункциональными свойствами было бы выгодно для этих биомедицинских применений [5].

Существует несколько видов люминесцентных магнитных нанокомпозитов, различающихся по типу флуоресцентного соединения и способу его связывания с поверхностью магнитной наночастицы. Что касается люминесцентной способности, то родамин и его производные являются хорошо известным флуорофором, демонстрирующим большие коэффициенты экстинкции, высокий квантовый выход люминесценции и замечательную фотостабильность [6].

В данном исследовании были получены магнитные композитные наночастицы оксида железа, которые связываются химическими связями с производным родамином Б. Магнитные наночастицы оксида железа были получены способами соосаждения и старения, согласно литературе [7,8]. Оболочку из диоксида кремния наносили на поверхность наночастиц оксида железа модифицированным методом Стобера. З-аминопропилтриметоксисилана (APTMS) является источником аминогрупп, которые ответственны за функционализацию, добавляли его для получения композитных наночастиц Fe₃O₄@SiO₂. После этого функционализированные магнитные композитные наночастицы связываются с модификацированом родамином Б. Связывание родамина Б с поверхностью наночастиц оксида железа различного размера, проводились как в следующем методе: Двойная круглая колба содержит магнитную мешалку и ловушку дина- старка, оснащенную обратным холодильником и CaCl₂ в качестве ловушки для влаги. Процедура синтеза однородного сшитого красителя с композитными наночастицами (Fe₃O₄@SiO₂:NH₂) показана в уравнении.



Взять в остатке 3,66 г родамина, 1 г борной кислоты и 88 мл толуола. положить его в круглую колбу и перемешивать в течение 10 минут. затем добавляют 3,6 г (Fe₃O₄@SiO₂:NH₂) и нагревают смесь в течение (5-20) часов при 120 °C. После этого оставляют смесь для охлаждения при комнатной температуре и помещают в гексан (100 мл) и фильтруют полученный осадок, после чего осадок отделяют, промывают 60 мл дистиллированной воды для удаления борной кислоты и сушат при комнатной температуре.

Результаты показывают тесную ассоциацию между магнитными наночастицами (10-100) нм и модифицированным родаминовым красителем, которая приводит к образованию бифункциональных люминесцентных магнитных наночастиц. Поэтому их можно считать многообещающей платформой для многих приложений. например, для решения проблем, связанных с диагностикой и идентификацией.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. L.G. Gutwein,T.J.Webster TJ; Bio-nanotechnology: Implications for Designing More Effective Tissue Engineering Materials // American Ceramic Society 26th Annual Meeting Conference Proceedings, 2003.
- 2. Henglein A., Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles // Journal Chem. Rev., 1989, vol. 89. № 8. P. 1861–1873.
- 3. Mohammad F., Balaji G., Weber A., Uppu R. M. and Kumar, C. S. R. "Influence of Gold Nanoshell on Hyperthermia of Super Paramagnetic Iron Oxide Nanoparticles (SPIONs) // Journal Phys. Chem. C. Nanomater. Interfaces, 2010, vol. 114. №. 45. P. 19194–19201.
- 4. Feng, H., Tang, L., Zeng, G., Tang, J., Deng, Y., Yan, M., Chen, S. Carbon-based core–shell nanostructured materials for electrochemical energy storage // Journal of Materials Chemistry A, 2018, vol. 6. № 17. P. 7310–7337.
- 5. Tsai H.Y., Li S.Y., Fuh C.B. Magnetofluorescent nanocomposites and quantum dots used for optimal application in magnetic fluorescence-linked immunoassay // Journal Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2018, vol. 7. № 410. P. 1923-1929.
- 6. Krichevsky O, Bonnet G. Fluorescence correlation spectroscopy: the technique and its applications // Journal Rep Prog Phys, 2002 vol. 25. № 5 P. 1–97.
- 7. Muradova A.G., Zaytseva M.P., Sharapaev A.I., Yurtov E.V. Influence of temperature and synthesis time on shape and size distribution of Fe3O4 nanoparticles obtained by ageing method // Journal Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2016. № 509. P. 229-234.
- Zaytseva M.P., Muradova A.G., Sharapaev A.I., Yurtov E.V, Grebennikov I. S., Savchenko A. G. Fe₃O₄/SiO₂ Core Shell Nanostructures: Preparation and Characterization // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2018. Vol. 63, № 12, P. 1684–1688.

ВЛИЯНИЕ ЛИСТОВ ГРАФЕНА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОРОШКООБРАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

INFLUENCE OF GRAPHENE SHEETS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF POWDERED COMPOSITES BASED ON ZIRCONIUM OXIDE

Афзал А.М.^{1,2}, Трусова Е.А.²

Afzal A.M., Trusova E.A.

¹ Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Российский университет дружбы народов», asya.afzal@mail.ru

² Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, trusova03@gmail.com

Композиты на основе графена и ZrO₂ благодаря своим особым физико-химическим характеристикам (механическим, электрическим, тепловым, оптическим и фотохимическим). являются высоко востребованными материалами для химической и электронной промышлености [1]. Использование наноструктурированных композитных порошков перспективно для создания солнечных элементов, суперконденсаторов, электронных устройств, танзисторов, термозащитных покрытий, носителей для катализаторов синтеза Фишера-Тропша, гидропроцессов, синтеза/разложения аммиака, а также фотокатализаторов [2, 3]. Однако создание надежного метода синтеза таких гибридов с возможностью контроля их структуры и свойств сопряжено с рядом проблем.

В ИМЕТ РАН разработан способ получения нано- и субмикронных порошков композитов на основе ZrO₂ и графена, особенностью которого является сочетание золь-гель и сонохимического методов. Синтез графенкерамических нанокомпозитов осуществляли двумя различными способами: из свежеприготовленного Zrсодержащего золя и из суспензии прокаленного нанопорошка ZrO₂.

Графеновую суспензию получали путем ультразвукового облучения синтетического графита в эмульсии N,N-диметилокитиламина(ДМОА)-вода. В результате образовывались чешуйки бескислородного графена практически в анаэробных условиях, что в свою очередь позволило решить проблемы сохранения уникальных электронных свойств графена в составе композита и защитить его листы от агломерации. Для формирования золей использовали нитрат цирконила, а комплексообразование и стабилизацию коллоида обеспечивали путем добавления ацетилацетона и ДМОА. В результате термообработки при 180-220°С свежеприготовленных гелей были получены порошкообразные Zr-содержащие ксерогели, состав которых был исследован при помощи масс-спектрометрии и дифференциального термического анализа. Свежеприготовленный золь и декантированную графеновую суспензию соединяли при перемешивании и подогреве. После упаривания и прокаливания в печи при 500°С была синтезирована серия композитов с содержанием графена 0,8-1,8 мас.%. Композитные частицы имели слоистую структуру и состояли из графеновых листов, в которые были равномерно инкорпорированы нанокристаллиты ZrO₂ (*Pис. 1a*).

Для получения композитов вторым способом использовали прокаленный при 500°С нанопорошок ZrO₂. Также исследовано влияние продолжительности ультразвуковой эксфолиации графита на вид графеновых частиц и морфологию композита. В синтезе были использованы два вида графеновых суспензий, полученных при 1- и 2-часовом ультразвуковом облучении графита. Содержание углерода в образцах составило 3,6 и 7,7 мас.% соответственно. Увеличение продолжительности эксфолиации приводило к получению более крупных графеновых листов, и наряду с 2D появлялась 3D форма, о чём свидетельствует наличие графеновой платформы в композите, полученном из графеновой суспензии после 2-х-часовой эксфолиации (*Рис. 16 и 1в*).



Рис.1 Композит, полученный из свежеприготовленного Zr-содержащего золя, (а); копозиты, полученные из суспензии прокаленного нанопорошка ZrO₂, с содержанием графена: 3,6 (б) и 7,7 (в) мас.%.

Синтезированные порошки были охарактеризованы с использованием ПЭМ, ПЭМВР, РФА, адсорбциидесорбции азота, ИК-спектроскопии и элементного анализа. Установлено, что дисперсность ZrO₂ в составе композита, синтезированного из золя, выше, чем в чистом нанопорошке ZrO₂, полученном из того же золя; при этом степень окристаллизованности ZrO₂ в составе композита гораздо ниже, чем в чистом оксиде. Удельная (БЭТ) поверхность ZrO₂ в составе графен-содержащего композита, полученного из прокаленного нанопорошка ZrO₂, в 1,3-1,5 раз больше, чем в чистом ZrO₂. Установлено, что при инкорпорировании кристаллитов в листы графена, снижается степень агломерации кристаллитов, и в результате увеличивается площадь поверхности кристаллитов ZrO₂, доступная для молекул азота. Установлено, что листы графена играют роль структурирующего агента в синтезе Zr-содержащего геля и текстурирующего компонента при последующем формировании композитной наноструктуры. Предложены механизмы формирования композитов на основе графена и ZrO₂ из свежеприготовленного Zr-содержащего золя и из суспензии прокаленного нанокристаллического ZrO₂. Таким образом, в ходе работы создан способ синтеза нано- и субмикронных порошков композитов на основе ZrO₂ с содержанием графена ниже 2 мас.%, особенностью которого является сочетание золь-гель и сонохимического методов. Проведено сравнительное исследование морфологических особенностей графенкерамических порошкообразных композитов, синтезированных двумя способами (из свежеприготовленного Zrсодержащего золя и из суспензии прокаленного нанопорошка ZrO₂), с чистым ZrO₂ и исследовано влияние листов графена на формирование их структуры и свойств. Разработанный способ синтеза гибридных нанокомпозитов позволяет получать широкий спектр высоко востребованных материалов для химической и электронной промышлености, поскольку является научной основой физико-химического подхода к созданию инновационной технологии наноматериалов, включающей приемы молекулярного дизайна.

Исследование выполнено в соответствии с Государственным заданием 075-00947-20-00 при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00554_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Chow G. M., Chemical Synthesis and Processing of Nanostructured Particles and Coatings//Nanostructured Materials Science & Technology, Editors: G.-M. Chow, Noskova, N.I. 1998, 50, P. 31-46.
- 2. Dhand V., Rhee K.Y., Kim H.J., Jung D.H. A Comprehensive review of graphene nanocomposites. Research Status and Trends//J. Nanomaterials, 2013, ID 763953, P.14.
- 3. Porval H., Grasso S., Reece M.J. Review of graphene-ceramic matrix composites//Advance in Applied Ceramics, 2013, 11, P. 443-454.

РОЛЬ ВОДОРОДА В КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ, ИНИЦИИРУЕМЫХ МИКРОВОЛНОВЫМ РАЗРЯДОМ В СМЕСЯХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕТРИК ROLE OF HYDROGEN IN OSCILLATING PLASMA CHEMICAL PROCESSES INITIATED THROUGH THE MICROWAVE DISCHARGE IN THE MIXTURES OF METAL AND DIELECTRIC POWDERS Ахмадуллина Н.С.³, Скворцова Н.Н.^{1,2}, Кончеков Е.М.^{1,4}, Летунов А.А.¹, Малахов Д.В.^{1,4}, Образцова Е.К.⁵, Степахин В.Д.^{1,4}, Шишилов О.Н.⁶ Akhmadullina N.S., Skvortsova N.N., Konchekov E.M., Letunov A.A., Malakhov D.V., Obraztsova E.K., Stepakhin V.D., Shishilov O.N. ¹ Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», Россия, Москва, 115409, Каширское шоссе, 31 ² Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, Москва, 119991, ул. Вавилова, 38 ³ Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Россия, Москва, 119991, Ленинский проспект, 49 ⁴ Российский национальный исследовательский медицинский университет им. Н.И. Пирогова, Россия, Москва, 117997, ул. Островитянова, 1 ⁵ Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова, Россия, Москва, 117997, ул. Миклухо-Маклая, 16/10 ⁶ МИРЭА — Российский технологический университет, Институт тонких химических технологий, Россия, Москва, 119571, проспект Вернадского, 86

Плазмохимические процессы находят широкое применение в синтезе и обработке современных материалов. Наиболее часто используемая низкотемпературная плазма (НТП) может быть генерирована различными способами, включая барьерный разряд, тлеющий разряд, дуговой разряд и т.д. Нами был разработан плазмохимический метод синтеза материалов в микро- и нанодисперсном состоянии посредством микроволнового разряда, который возникает в порошках металл-диэлектрик при обработке их короткими импульсами микроволнового излучения (МВИ), генерируемыми сверхмощным гиротроном [1–3]. Смесь порошков помещается в специально сконструированный плазмохимический реактор (3), который позиционируется в квазиоптическом тракте (2) гиротрона (1) таким образом, чтобы обеспечить вертикальное прохождение пучка МВИ. Конфигурация тракта позволяет также осуществлять измерения фактической мощности пучка с помощью поточного калориметра (рис. 1). МВИ поглощается частицами металла, в результате чего возникает разряд, приводящий к генерации НТП и инициации плазмохимических процессов, приводящих к распаду исходных веществ и образованию новых. Разработанный метод был успешно использован в синтезе боридов, оксидов и нитридов различных металлов [4]. Единственным недостатком метода является низкий в некоторых случаях выход процесса. Недавно мы обнаружили, что добавка некоторых веществ в небольших количествах приводит к существенному увеличению длительности процесса и повышению выхода за счёт перехода плазмохимического процесса в колебательный режим, обусловленный, по всей видимости, автотермическим эффектом. В качестве добавок использовались вещества, способные разлагаться с выделением значительных количеств водорода — карборан C₂B₁₀H₁₂, борная кислота H₃BO₃, боргидрид натрия NaBH₄. Ранее на примере синтеза нанотрубок BN было показано, что присутствие водорода способно изменять маршрут плазмохимических реакций, повышая их скорость и выход.



Рис. 1 Слева: общая схема плазмохимической установки: 1 – гиротрон, 2 – квазиоптический тракт, 3 – плазмохимический реактор. Справа: схема регистрации параметров процесса в плазмохимическом реакторе: 1 – кварцевая подложка, 2 – изолирующий слой порошка диэлектрика, 3 – реакционная смесь, 4 – газовая фаза, 5 – плазма, 6 – нижнее смотровое окно реактора, 7 – боковые смотровые окна ректора, 8 – скоростная камера Fastec Imaging IN250M512 (250 fps, синхронизирована со спектрометрами), 9 – стандартная оптическая камера, 10–12 – оптические спектрометры AvaSpec, работающие в диапазонах 370÷920 нм с разрешение 0.7 и 0.3 нм и 250÷800 нм с разрешением 0.8 нм, 13 – кварцевый цилиндр.

Были изучены смеси Ti + B с молярным соотношением Ti : B = 2.7 : 1 и Mo + B с молярным соотношением Mo : B = 1.14 : 1. Количество каждой из добавок было подобрано таким образом, что соотношение B : H в каждом случае составляло 10 : 1 по молям. В таблице 1 приведены основные параметры экспериментов для каждой из смесей, включая минимальную продолжительность и мощность импульса, приводящего к возникновению разряда, коэффициент поглощения MBИ смесью, а также фактический порог пробоя по энергии.

Nº	Исходная смесь	Мощность	Длительность	Коэффициент	Удельная энергия
		импульса, кВт	импульса, мс	поглощения МВИ	импульса, кДж/г
1	Ti / B	250	4	0.85	0.28
2	Ti / B / C ₂ B ₁₀ H ₁₂	300	2	0.80	0.16
3	Ti / B / H ₃ BO ₃	380	4	0.95	0.48
4	Ti / B / NaBH₄	350	4	0.95	0.44
5	Mo / B	350	4	0.89	0.42
6	Mo / B / C ₂ B ₁₀ H ₁₂	250	4	0.92	0.31
7	Mo / B / H_3BO_3	280	4	0.83	0.31
8	Mo / B / NaBH ₄	350	4	0.87	0.41

Таблица 1. Параметры экспериментов в смесях Ті + В и Мо + В.

Как можно видеть, введение водород содержащих добавок приводит к некоторому увеличению коэффициента поглощения МВИ в смесях Ti + B — за исключением карборана, в то время как для смесей Мо + B такое влияние практически отсутствует. Во всех случаях в присутствии добавок продолжительность процесса увеличивалась до 2÷3 с против 200÷300 мс для чистых смесей Ti + B и Mo + B, превосходя, таким образом, длительность импульса на 3 порядка. Благодаря этому удалось охарактеризовать три ключевых стадии процесса: инициация, основная стадия и затухание. Стадия инициации включает поглощение микроволнового излучения частицами металла, которое приводит к разряду, сопровождаемому кулоновским взрывом, быстрым подъемом температуры и разлётом частиц исходных порошков. Температура поверхности порошка, оцениваемая посредством трансформации регистрируемых спектрометром *12* спектров в координаты Вина, достигает 4000-

5000 К, превышая температуры кипения компонентов смесей. На спектрометрах *10* и *11*, а также камерах *8* и *9* до ~50 мс наблюдается засветка вследствие выхода интенсивности оптического излучения за границы динамических диапазонов, поэтому оценить температуру в объеме реактора на стадии инициации не удаётся. Значимых различий в протекании стадии инициации в отсутствие водород содержащих добавок или при их наличии не наблюдается.

Основная стадия процесса развивается в течение нескольких сотен миллисекунд или даже нескольких секунд после стадии инициации. Подсчёт количества частиц показывает, что через ~100 мс оно начинает снижаться, при этом для чистых смесей М + В уже через 200 мс в объеме реактора фиксируется менее 5% от максимально наблюдаемого их числа (Рис. 2). Однако картина принципиально меняется при наличии в смеси водород содержащих добавок (Рис. 2). Спустя 200 мс число частиц по-прежнему составляет около 50% от исходного, через 300 мс падает до ~20%, а далее, как минимум, до 800 мс число частиц осциллирует, колеблясь в диапазоне ~10÷15% от исходного (интервал работы высокоскоростной камеры *8* был ограничен 800 мс).



Рис. 2 Изменение числа частиц в объеме реактора в смесях Мо + В (слева) и Мо + В +С2В10Н12 (справа)

При этом стандартная камера 9 фиксирует свечение в течение 2÷3 с, что позволяет принять это за минимальную оценку продолжительности процесса. По всей видимости, переход процесса в колебательный самоподдерживающийся режим происходит за счёт автотермического эффекта. Хорошо известно, что окисление гидридов бора является экзотермическим процессом с чрезвычайно большим тепловым эффектом. Когда температура в начале быстро возрастает, водород содержащие добавки разлагаются с выделением атомарного водорода. Образовавшийся водород вступает во взаимодействие с бором, образуя гидриды бора, которые, в свою очередь, реагируют с кислородом воздуха, выделяя значительное количество теплоты. Эта теплота поддерживает процесс, обеспечивая дальнейшее разложение водород содержащих соединений и испарения бора. Таким образом, процесс может продолжаться довольно долго в сравнении с длительностью импульса.

Затухание является заключительной стадией процесса, когда охлаждение системы и замедление реакций становятся необратимыми. Ярко излучающие частицы больше не фиксируются, а температура снижается до ~1000 К. Температура нижней поверхности порошка снижается быстрее, чем верхней границы реакционного объема. Частицы из реакционного объема осаждаются на внутренних поверхностях реактора (прежде всего — на стенках кварцевого цилиндра, который устанавливается для сбора продуктов процесса). В целом, стадия затухания является сравнительно короткой по сравнению с основной стадией процесса, её продолжительность не превышает 100÷200 мс независимо от наличия добавок.

Важно отметить, что в большинстве случаев удлинение процесса в присутствии водород содержащих добавок приводит к существенному увеличению выхода продуктов — до 30% против 3÷5% для чистых смесей — однако не всегда. Так, в смеси Ti + B + C₂B₁₀H₁₂ мы практически не наблюдали осаждения продуктов процесса на стенках кварцевого цилиндра. Это не говорит о том, что продукты не образуются, тем не менее, одновременно с

увеличением продолжительности процесса, очевидно, происходят ещё какие-то изменения в его течении, которые приводят к наблюдаемому эффекту. В остальных случаях состав и морфология образующихся в присутствии C₂B₁₀H₁₂, H₃BO₃ и NaBH₄ продуктов в целом совпадают с таковыми для чистых смесей Ti + B и Mo + B. Продукты преимущественно представлены оксидами и боридами соответствующих металлов, в некоторых случаях отмечается образование небольших количеств гексагонального нитрида бора, а также продуктов азотирования оксидов и боридов Ti и Mo.

Таким образом, введение водород содержащих соединений в смеси порошков металл-диэлектрик, подвергаемых обработке мощными импульсами микроволнового излучения, приводит к многократному увеличению продолжительности развивающегося плазмохимического процесса и, в большинстве случаев, выхода продуктов. Дальнейшие исследования предполагается направить на определение влияния концентрации водорода на различные параметры процесса.

Работа выполнена при поддержке гранта МК-1995.2019.2.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Batanov G.M., Belousov V.I., Bondar' Y.F., Borzosekov V.D., Vasil'kov D.G., Grebenshchikov S.E., Ivannikov I.A., Kolik L.V., Konchekov E.M., Malakhov D.V., Matveev N.V., Meshcheryakov A.I., Petrov A.E., Sarksyan K.A., Skvortsova N.N., Stepakhin V.D., Kharchev N.K., Khol'nov Y.V., Tai E.M., A new MIG-3 gyrotron complex for creation and heating of plasma in the L-2M stellarator and the first experimental results // Plasma Phys. Rep. 2013. V. 39. Is. 13. P. 1088–1095.
- Batanov G.M., Borzosekov V.D., Golberg D., Iskhakova L.D., Kolik L.V., Konchekov E.M., Kharchev N.K, Letunov A.A., Malakhov D.V., Milovich F.O., Obraztsova E.A., Petrov A.E., Ryabikina I.G., Sarksian K.A., Stepakhin V.D., Skvortsova N.N., Microwave method for synthesis of micro- and nanostructures with controllable composition during gyrotron discharge // J. Nanophoton. 2016. V.10 (1). 012520.
- Batanov G.M., Berezhetskaya N.K., Borzosekov V.D., Iskhakova L.D., Kharchev N.K., Kolik L.V., Konchekov E.M., Letunov A.A., Malakhov D.V., Obraztsova E.A., Obraztsova E.D., Petrov A.E., Sarksian K.A., Skvortsova N.N., Stepakhin V.D., Vasileva E.A., Zolotukhin A.A., Boron nitride and titanium diboride synthesis initiated by microwave discharge in Ti-B powder mixture in nitrogen atmosphere // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2013. V. 8. P. 58–66.
- 4. Akhmadullina N.S., Skvortova N.N., Obraztsova E.A., Stepakhin V.D., Konchekov E.M., Letunov A.A., Konovalov A.A., Kargin Yu.F., Shishilov O.N., Plasma-chemical processes under high-power gyrotron's discharge in the mixtures of metal and dielectric powders // Chem. Phys. 2019. V. 516. P. 63–70.

ПАЛЛАДИЕВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ, ВНЕДРЕННЫЕ В ПОРИСТУЮ МАТРИЦУ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ: ПОЛУЧЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ PALLADIUM NANOPARTICLES EMBEDDED IN MOF MATRICES: PREPARATION AND CATALYTIC ACTIVITY IN HYDROGENATION REACTION OF UNSATURATED COMPOUNDS

Баймуратова Р.К.¹, Джардималиева Г.И.^{1,2}, Кыдралиева К.А², Иванов А.В.¹ Baimuratova R.K, Dzhardimalieva G.I., Kydralieva K.A, Ivanov A.V. ¹ Россия, ФГБУН «Институт проблем химической физики» РАН, Roz_Baz@mail.ru ² Россия, ФГБОУВ «Московский авиационный институт»

Несмотря на значительный прогресс в области конструирования металлорганических каркасов, в частности использования предсинтезированных моно- и гетерометаллических комплексов различной геометрии и ядерности [1], их структурного многообразия и множества физико-химических исследований, остаются открытыми вопросы использования пористой матрицы МОКП в качестве носителя каталитически активных частиц/комплексов, поскольку для многих МОКП сохраняется огромная тенденция коллапса структуры при удалении из них растворителя [2].

В данной работе на первом этапе были разработаны способы получения мезопористых металлорганических каркасов на основе предсинтезированных оксо-центрированных комплеков железа и органических многоосновных кислот(1,4-бензолдикарбоновой кислоты, 1,3,5-бензол трикарбоновой кислоты, (2E, 4E) гекса-2,4-диендиовой кислоты, 2-аминотерефталевая кислоты). На основе данных элементного анализа и термогравиметрического анализа, совмещенного с ДСК, нами были предложены брутто-формулы полученных металлорганических координационных соединений. С помощью сканируюшей электронной микроскопии оценена морфология поверхности полученных соединений. Удельную поверхность образцов и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота (при 77 К) на сорбционном анализаторе "AUTOSORB-1" ("Quantachrome", США) статическим объемометрическим методом.

Результаты низкотемпературной (77 К) адсорбции азота некоторых полученных мезопористых матриц координационного полимеров показаны на рис 1.



Рис.1 Изотермы адсорбции - десорбции азота для мезопористых матриц координационных полимеров, построенных из трехъядерных оксо-центрированных комплеков железа и 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты, (2E, 4E) гекса-2,4диендиовой кислоты (а) и дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам г (б)

Наблюдаемые петли гистерезиса на изотермах адсорбции-десорбции азота отражают протекание процесса капиллярной конденсации в мезопорах координационного полимера на основе гекса-2,4-диендиовой кислоты.

Осуществлена инкапсуляция металлических нанокластеров/наночастиц Pd в полость полученных МОКС. В качестве модельной реакции для экспресс-определения активности катализаторов была выбрана реакция гидрирования циклогексена. Опыты проводили в непроточном стеклянном реакторе типа "утка" в среде изопропилового спирта. Зависимости скорости гидрирования циклогексена от времени реакции и кинетические кривые расходования H₂ в повторных циклах на Pd/Fe₃O-тримезинате показаны на рис.2.



Рис.2. Зависимости скорости гидрирования циклогексена от времени реакции (а) и кинетические кривые расходования H₂ (б) в повторных циклах катализатор –Pd/Fe₃O-тримезинат; масса навески катализатора - 0.101 г, температура 40°С, давление H₂ - 0.1 МПа, среда – изопропиловый спирт, исходное количество циклогексена 7 ммоля

Интересно, что начальная скорость гидрирования возрастает по мере работы в циклах. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение вклада природы координационно-ненасыщенного центра каркаса, а также на оценку конкурентоспособности полученных гетерогенных систем в сравнении с промышленным аналогом Pd/C в реакции гидрирования непредельных соединений.

Работа выполнена по теме государственного задания № гос. регистрации No AAAA-A19-119041090087-4 с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Sotnik S. A., Polunin R. A., Kiskin M. A., Kirillov A. M., Dorofeeva V. N., Gavrilenko K. S., Eremenko I. L., Novotortsev V. M., Kolotilov S. V., Heterometallic Coordination Polymers Assembled from Trigonal Trinuclear Fe2Ni-Pivalate Blocks and Polypyridine Spacers: Topological Diversity, Sorption, and Catalytic Properties // Inorg. Chem. 2015, V. 54, №11. P. 5169–5181.
- 2. Polunin R. A., Kolotilov S. V., Kiskin M. A., Cador O., Mikhalyova E. A., Lytvynenko A. S., Golhen S., Ouahab L., Ovcharenko V. I., Eremenko I. L., Novotortsev V. M., Pavlishchuk V. V., Topology Control of Porous Coordination Polymers by Building Block Symmetry // Eur. J. Inorg. Chem.2010, №.32.P. 5055–5057.

КОМПОЗИТЫ ОКСИДА ГРАФЕНА И ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА ДЛЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ И ЭЛКТРОХИМИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ COMPOSITES OF GRAPHENE OXIDE AND POLYTETRAFTLUORETHYLENE FOR ECOLOGICAL AND ELECTROCHEMICAL

APPLICATIONS

Баскаков С.А.^{1,2}, Баскакова Ю.В.^{1,2}, Дремова Н.Н.¹, Кабачков Е.Н.¹, Закутина Е.А.³, Шульга Ю.М.¹ ¹ Россия, ФГБУН Институт проблем химической физики РАН, sabaskakov@gmail.com ² Россия, Общество с ограниченной ответственностью «ГРАФЕНОКС», info@graphenox-ru.com ³ Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ФФФХИ

Графен в настоящее время является уникальным материалом в области нанотехнологий благодаря своим выдающимся свойствам. Различные графеновые материалы, такие как оксид графена, восстановленный оксид графена, графеновые нанопластины в последние десять лет активно используются для создания полимерных композиционных материалов с улучшенными техническими и эксплуатационными характеристиками. Графенполимерные нанокомпозиты часто показывают превосходные механические, термические, газо-барьерные, электрические и огнестойкие свойства по сравнению с чистыми полимерами.

Листы оксида графена (ОГ), как правило, более совместимы с органическими полимерами, что делает его более привлекательным для использования в качестве нанонаполнителя для полимерных нанокомпозитов. В настоящее время разработаны и протестированы композиты ОГ с сотнями различных полимеров и полимерных систем. Особый интерес представляют собой фторсодержащие полимеры. Такие полимеры, как правило, обладают высокими эксплуатационными характеристиками. Фторполимеры находят широкое применение во многих областях промышленности, электронике и в быту. Самый широко распространенный фторполимер политетрафторэтилен (ПТФЭ), известный иногда как «тефлон» или фторопласт-4. Если проанализировать литературу по полимерным композиционным материалам с графеном, то обнаружится очень незначительное количество публикаций по композиционным материалам с графеном, то обнаружится очень незначительное количество публикаций по композитам графена с ПТФЭ. По аэрогелям, в состав которых входил бы этот полимер, и вовсе ни одной. Причиной этого может быть то, что фторопласт-4 обладает очень низкой адгезией практически ко всем материалам и не смачивается большинством органических растворителей. Этот полимер не поддается плавлению, таким образом делая введение графена через расплав технически невозможным. В данной работе был найден простой подход к формированию композита ОГ-ПТФЭ в виде аэрогеля и тонкой пленки.

Оксид графена в настоящее время является одним из самых популярных материалов для создания аэрогелей [1-5]. Мы также знаем, что как гидрофильные, так и гидрофобные поры могут одновременно существовать в восстановленном аэрогеле из оксида графена [6]. ПТФЭ часто используется в качестве связующего при формировании электродов из углеродных материалов. Эта информация позволила нам предположить, что при изготовлении аэрогеля на основе ПТФЭ мы можем использовать оксид графена в качестве связующего вещества.

Композит ОГ-ПТФЭ был получен следующим образом. Суспензию оксида графена в воде обрабатывали ультразвуком в течение 2-3 мин. Далее в суспензию ОГ, не прекращая ультразвуковой обработки, по каплям вводили фторопластовую суспензию Ф4-Д. После полного введения ПТФЭ-содержащей суспензии ультразвуковую обработку не прекращали еще около 5 минут. Для изготовления аэрогеля суспензию замораживали в цилиндрических формах. Затем замороженный гидрогель извлекали из формы и сушили на установке лиофильной сушки MartinChrist Alfa 1-2 DLPlus. Восстановление ОГ в аэрогелях осуществляли в два эитапа: в парах гидразина, при этом цвет аэрогеля со серо-коричневого менялся на черный и затем отжигали аэрогель при 370°С около 30 мин. Отжиг приводит к удалению поверхностно-активных веществ (стабилизатора), присутствующих во фторопластовой суспензии.

Для изготовления пленок смесь ОГ и Ф-4Д заливали в форму 200 × 100 мм и выравнивали, чтобы предотвратить колебания толщины пленки по периметру. Через три дня высушенную пленку отделяли от формы.

Пары гидразина использовались для восстановления ОГ в пленке. Далее проводили отжиг образцов в трубчатой кварцевой печи в потоке аргона для удаления стабилизатора и дополнительного восстановления.

На рис. 1 представлена фотография аэрогеля ОГ-ПТФЭ до и после всех обработок. Полученные нами образцы имели форму близкую к форме цилиндра. Отклонение от формы цилиндра заключалось в том, что диаметр образца в средней части был несколько меньше диаметра торцов. Более того, по внешнему виду плоские торцы казались более плотными по сравнению боковой поверхностью. По этой причине далее, при описании спектральных или иных данных указывается из какой части образца был взят материал для исследования.

Б



A



Рис. 1. Фотография аэрогеля до (А) и после (Б) восстановления с последующим отжигом.

На рис. 2 показан обзорный XPS спектр внутренней части исследуемого образца аэрогеля. Помимо основных пиков, обусловленных фтором и углеродом, на спектре можно видеть также пики от кислорода, азота и кремния. Химический состав поверхности, рассчитанных с использованием интегральных интенсивностей аналитических линий (отмечены на рисунке), соответствует формуле C_{1.00}F_{0.52}O_{0.03}N_{0.007}Si_{0.014}. Присутствие кислорода в образце означает, что, либо описанная в экспериментальной части процедура восстановления не позволяет полностью восстановить оксид графена, либо хранение образца на воздухе сопровождается его частичным окислением. Азот, как это хорошо известно в литературе, остается в образцах оксида графена после его восстановления гидразином. Что касается кремния, то его присутствие может быть связано с примесью в исходном графите.



Рис.2. Обзорный РФС спектр аэрогеля C1s (A) и спектр аэрогеля и его декомпозиция (Б).

Информацию о состоянии атомов в исследуемом образце можно получить их анализа РФ спектров высокого энергетического разрешения. Спектр F1s представляется одним достаточно узким пиком (E_{св} = 689.4 эВ, ширина на половине высоты (ШНПВ) равна 1.8 эВ). В принципе, этот пик можно использовать в качестве калибровки. Но образец обладает достаточно хорошей проводимостью. Поэтому здесь и далее приводятся

положения пиков без всякой калибровки. В спектре C1s (рис. 2(Б), таблица 1) доминируют два пика (пики 2 и 5) с Е_{св}, равными 292.2 и 284.6 эВ, которые обусловлены атомами углерода ПТФЭ и восстановленного оксида графена (ВОГ) соответственно. В промежутке между этими пиками на спектре выделяются пики 3 и 4, суммарная интенсивность которых составляет 10 % от общей интенсивности спектра C1s. Эти пики можно приписать кислородсодержащим функциональным группам ВОГ. Пик 1 естественно связать с атомом углерода CF₃ групп. Как видно из рис. 2Б пики, относящиеся к полимеру и восстановленному оксиду графена, энергетически разделены. Из данных по относительным интенсивностям пиков (таблица 1) можно легко рассчитать содержание полимера в аэрогеле в области анализа методом РФС. Оно составляет 68 масс. %.

Пик	Энергия связи, эВ	Относительная интенсивность, %
1	284.6	54.57
2	285.8	9.49
3	286.7	2.34
4	287.7	0.74
5	292.2	29.23
6	293.4	3.63

Таблица 1. Результаты декомпозиции спектра C1s

Особенности рельефа поверхности торца аэрогеля можно видеть на ее фотографии, полученной с помощью сканирующей электронной микроскопии (рис.3). Характерные размеры выступающих частиц находятся в пределах от 0.1 до 1.0 мкм. По форме некоторые выступающие частицы напоминают трубки с неровными краями. Скорее всего, эти трубки сформированы полимером.







Б

Рис.3. Изображение супергидрофобной поверхности аэрогеля (торец цилиндра), полученное методом СЭМ (А) и изображение участка внутренней части аэрогеля (Б).

Во внутренней части образца аэрогеля встречаются участки, состоящие из уложенных в одном направлении листов ОГ (рис.3Б). Отметим здесь, что форма этих листов отличается от известной формы нанолистов оксида графена. Размеры листов, которые можно видеть на представленном рисунке, достигают 200 мкм. Очевидно, что листы сформированы с участием полимера. В тоже время, такие структуры для ПТФЭ ранее описаны не были.

Контактный угол смачивания (КУС) для таблетки сухой суспензии ПТФЭ равен всего 69 градусов, что не удивительно, поскольку в суспензии частицы ПТФЭ покрыты поверхностно активным веществом. В случае аэрогеля, полученного в виде цилиндра, плоскими поверхностями являются только торцы. Поэтому измерения проводились только на этих поверхностях. Оказалось, что величина КУС для этих поверхностей превышает 169 градусов. На рис. 4А представлена фотография капли воды на поверхности аэрогеля в процессе измерения КУС. Для супергидрофобных материалов контактный угол смачивания должен превышать 150°, т.е. для полученного материала это требование выполнено и аэрогель ОГ-ПТФЭ можно считат супергидрофобным. Так же очевидно, что такое значение КУС обеспечивается соответствующей шероховатостью поверхности. На рис.4Б и 4В представлены фотографии, иллюстрирующие водоотталкивающие свойства полученного аэрогеля. Аэрогели при погружении его в воду создает воздушный зазор (карман) между его поверхностью и водой.



Рис.4. Фотография капли воды на поверхности аэрогеля при измерении КУС (А) и иллюстрация супергидрофобных свойств аэрогеля (Б и В)

Было проведено исследование сорбционных свойств аэрогеля ОГ-ПТФЭ по отношению к другим растворителям. Полученные нами данные суммированы в таблице 2. Видно, что исследованные растворители можно условно разделить на 3 группы. К первой группе относятся изопропанол и ацетон, которые практически полностью заполняют свободный объем аэрогеля. Вторая группа (петролейный эфир и тетрагидрофуран) может заполнять 80% объема аэрогеля. К третьей группе относятся растворители, которые занимают менее 60% свободного объема аэрогеля. Из таблицы видно, что сорбент способен впитать от 15 до 23 раз больше собственного веса.

Растворитель	Прирост массы сорбента (%)	Доля объема сорбента, занятого сорбатом (%)
Изопропанол	2361	95,9
Ацетон	2315	94,7
Гексан	1897	92,5
Циклогексан	1973	80,6
Тетрагидрофуран	2323	82,9
Петрол. эфир	1615	78,8
Толуол	1552	56,6
Бензин Аи-95	1969	84,3
Нефть сырая	1972	71,9

Таблица 2. Сорбционные свойства аэрогеля.

Устойчивость аэрогеля к циклам сорбция-десорбция была проверена на двух образцах аэрогеля, которые отличались условиями термической обработки после восстановления парами гидразина. Аэрогель PTFE-RGO (Ar) подвергался термической обработке в трубчатой кварцевой печи в токе аргона при 370° С в течение 1 часа, образец аэрогеля PTFE-RGO (air) отжигали на воздухе при тех же условиях.

На рис. 5 приведены результаты по 10 циклам сорбции-десорбции гексана разработанными аэрогелями. По истечении 10-го цикла в обоих случаях наблюдается незначительное уменьшение емкости образцов аэрогелей (не более 15%).

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.5. Циклирование сорбционной емкости аэрогелей по отношению к гексану в режиме сорбция-десорбция

Так же были проведены испытания на сорбционную эффективность аэрогеля ОГ-ПТФЭ по отношению к нефти и нефтепродукту (бензину Аи-95). Как сорбент материал показал высокие собционные параметры. Прирост массы аэрогеля после пропитки нефтью и бензином составил 1969 % и 1972 %, а заполнение пор составило 84 и 72 % соответственно.

Пленочный материал, полученный на основе суспензии ОГ-ПТФЭ был использован в качестве токоотвода в ячейке суперконденсатора. На рис. 6 можно видеть фотографии исходной пленки и пленки после восстановления и прокатки.



Рис.6. Фотографии пленки ОГ-ПТФЭ до и после восстановления.

На основе восстановленной пленки ОГ-ПТФЭ были изготовлены электроды. В качестве электроактивного материала мы использовали восстановленный микроволновым излучением ОГ (MEGO). МЕGO наносили поливом на поверхность токоотвода. В качестве сепаратора был использован нетканый полипропилен. Схема ячейки и фотография электродов приведены на рис.7



Рис. 7. Схема ячейки СК и фотография электродов на основе ОГ-ПТФЭ как токоотвода.

На рис. 8-А показаны результаты циклических вольтамперометрических измерений, выполненных в диапазоне скоростей сканирования 10 - 50 мВ/с для кислотного СК (электролит 1М раствор H₂SO₄). Форма огибающей кривой квазипрямоугольная, что характерно для углеродных материалов [7]. Ток увеличивается с увеличением скорости сканирования, что отражает довольно хорошую скоростную способность электрода из MEGO. Гальваностатический метод был использован [8-11] для оценки удельной емкости (С_{sp}). На рис. 8-Б представлены заряд-разрядные кривые. Удельную емкость (С_{sp}) для СК рассчитывали по уравнению [12]:

$$C_{sp} (\Phi/r) = 4I\Delta t/m\Delta V$$

где I - ток разряда (A), Δt - время разряда (c), ΔV - потенциал диапазона (B), и m - общий вес MEGO на обоих электродах (г).

Рис. 8-В иллюстрирует зависимость C_{sp} от плотности тока. Заметно, что увеличение плотности тока сопровождается небольшим снижением C_{sp}. Некоторое увеличение удельной емкости суперконденсатора наблюдается на этапах циклического роста (рис. 8-Г). Добавление электролита в суперконденсатор является возможным объяснением увеличения емкости с новым циклом.



Рис.8. А - кривые ЦВА для СК в 1М растворе H₂SO₄ при различной скорости сканирования; Б - зарядно-разрядные кривые; В - зависимость емкости от плотности тока; Г - зависимость емкости от числа циклов заряда-разряда.

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номер гос. регистрации АААА-A19-119061890019-5, номер темы 0089-2019-0012).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Zhao, W.; Lu, X.; Selvaraj, M.; Wei, W.; Jiang, Z.; Ullah, N.; Liu, J.; Xie, J. MXP(M = Co/Ni)@carbon Core-shell Nanoparticles Embedded in 3D Cross-Linked Graphene Aerogel Derived from Seaweed Biomass for Hydrogen Evolution Reaction. Nanoscale 2018, 10 (20), 9698–9706.
- Liu, Q.; Shen, J.; Yang, X.; Zhang, T.; Tang, H. 3D Reduced Graphene Oxide Aerogel-Mediated Z-Scheme Photocatalytic System for Highly Efficient Solar-Driven Water Oxidation and Removal of Antibiotics. Appl. Catal., B 2018, 232, 562–573.
- 3. Gu, J.; Hu, C.; Zhang, W.; Dichiara, A. B. Reagentless Preparation of Shape Memory Cellulose Nanofibril Aerogels Decorated with Pd Nanoparticles and Their Application in Dye Discoloration. Appl. Catal., B 2018, 237, 482–490.
- Ma, Y.; Yue, Y.; Zhang, H.; Cheng, F.; Zhao, W.; Rao, J.; Luo, S.; Wang, J.; Jiang, X.; Liu, Z.; Liu, N.; Gao, Y. 3D Synergistical MXene/Reduced Graphene Oxide Aerogel for a Piezoresistive Sensor. ACS Nano 2018, 12 (4), 3209–3216.
- 5. Nagy, B.; Bakos, I.; Bertóti, I.; Domán, A.; Menyhárd, A.; Mohai, M.; László, K. Synergism of Nitrogen and Reduced Graphene in the Electrocatalytic Behavior of Resorcinol Formaldehyde Based Carbon Aerogels. Carbon 2018, 139, 872–879.
- 6. Volfkovich, Y. M.; Lobach, A. S.; Spitsyna, N. G.; Baskakov, S. A.; Sosenkin, V. E.; Rychagov, A. Y.; Kabachkov, E. N.; Sakars, A.; Michtchenko, A.; Shulga, Y. M. Hydrophilic and Hydrophobic Pores in Reduced Graphene Oxide Aerogel. J. Porous Mater. 2019, 26 (4),1111–1119.
- 7. A.B. Fuertes, G. Lota, T.A. Centeno, E. Frackowiak, Templated mesoporous carbons for supercapacitor application, Electrochim. Acta. 2005, 50(14), P.2799-2805
- 8. H. Kim, B.N. Popov, Characterization of hydrous ruthenium oxide/carbon nanocomposite supercapacitors prepared by a colloidal method, J. Power Sources. 2002, 104(1), P.52-61
- 9. C. Du, N. Pan, High power density supercapacitor electrodes of carbon nanotube films by electrophoretic deposition, Nanotechnology, 2006 17, P. 5314–5318
- 10. M. Arulepp, J. Leis, M. Lätt, F. Miller, K. Rumma, The advanced carbide-derived carbon based supercapacitor, J. Power Sources. 2006, 162(2), P.1460-1466
- 11. J. Dai, F. Zhang, B. Hu, X. Wang, L. Gong, J. Chen, C. Hu, Flexible Solid-State Supercapacitors Based on Carbon Nanoparticles/MnO2 Nanorods Hybrid Structure, ACS Nano 2012, 6(1), P. 656–661
- 12. M. Stoller, R.S. Ruoff, Best practice methods for determining an electrode material's performance for ultracapacitors, Energy Environ. Sci., 2010, 3, P.1294–1301

СРАВНЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ZNO, CEO2 И TIO2 COMPARATIVE STUDY ON PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF ZNO, CEO2 AND TIO2 NANOSIZED MATERIALS

Баян. Е.М., Скрыпник М.Ю. Bayan E.M., Skrypnik M.Y. Россия, Южный федеральный университет, ekbayan@sfedu.ru

С развитием промышленности все более актуальной проблемой становится загрязнение окружающей среды, в том числе и водоемов. Одним из распространенных источников загрязнения водной среды являются сточные воды, содержащие трудноразлагаемые органические соединения. Наиболее эффективным и экологичным способом очистки сточных вод является фотокатализ, способный ускорять разложение органических веществ под действием УФ до практически не опасных соединений [1].

В качестве материала катализаторов для фотокаталитического метода очистки используют наноразмерные полупроводники, такие как TiO₂, ZnO, CeO₂, Fe₂O₃, Cu₂O, CdS, ZnS и пр. Среди данных фотокатализаторов TiO₂ выделяется своей фотостабильностью, химической и биологической инертностью [2]. При этом оксид цинка (ZnO) и диоксид церия (CeO₂) также являются уникальными функциональными полупроводниковыми материалами, представляющими интерес для фотокатализа. Главными преимуществами CeO₂ являются высокая термическая и химическая стабильность [3], в то время как ZnO отличается высокой энергией связи экситонов [4]. Отметим, что использование некоторых материалов, содержащих сульфиды и (или) другие токсичные компоненты, может привести к загрязнению окружающей среды, поэтому их использование в методах очистки вод является дискуссионным. Ширина запрещенной зоны всех материалов обеспечивает способность поглощения в Уфдиапазоне, что обуславливает их фотокаталитические свойства [2-4], а также возможность использования солнечного света при модифицировании исходных катализаторов ионами металлов или неметаллов.

Принцип фотокаталитической очистки от органических загрязнителей основан на явлении фотокатализа: электроны полупроводника при поглощении света определенной длины волны переходят из валентной зоны в зону проводимости с образованием электронно-дырочных пар. Возбужденные электроны могут вступать в реакцию с акцепторами электронов, такими как O₂, который находится в растворе. Аналогичным образом возникают и радикалы при передаче электронов дыркам от донорных частиц. В то же время молекулы органического загрязнителя сорбируются на поверхности катализатора с последующим протеканием радикальных реакций разложения сорбированных молекул [1].

Доказано, что высокой фотокаталитической активностью (ФКА) обладают наноразмерные частицы, так как фотокатализ напрямую зависит от площади поверхности, на которой протекает реакция.

Цель данной работы состояла в синтезе наноразмерных материалов TiO₂, ZnO, CeO₂ с последующим анализом их структуры, размера и сравнением ФКА.

Фотокаталитические материалы были получены из водных растворов нитрата титанила, нитрата цинка и хлорида церия. Типичная процедура синтеза материалов TiO₂, ZnO и CeO₂ основана на ранее описанном методе [5] с незначительными изменениями в деталях. В качестве реагента-осадителя использовали раствор аммиака. Полученные оксогидроксосоединения титана (IV), цинка (II) и церия (IV) высушили при 100 °С и прокалили при различных температурах, выбранных на основе ранее проведенных исследований [2-3, 5]: гидроксид церия (IV) – при 400 °С, гидроксид цинка (II) – при 500 °С, гидроксид титана – при 600 °С.

Синтезированные материалы были изучены рентгенофазовым анализом (дифрактометр ARL`Xtra, CuK_αизлучениие) в диапазоне углов Брэгга (20°≤2⊖≤60°). Рентгенограммы полученных образцов представлены на рисунке 1.



Рис. 1 Рентгенограммы синтезированных материалов: оксида церия(**a**), оксида цинка (**b**), оксида титана (**c**).

На рисунке 1,а представлена рентгенограмма синтезированного порошкового оксида церия (IV). Основные пики соответствуют плоскостям кубической структуры флюорита (CeO₂, COD ID 4343161 [6]). Уширение отражений и небольшое отношение пиков сигнал/фон указывает на малый размер кристаллитов порошка. Пики ZnO совпали со структурой фазы вюрцита (ZnO, COD ID 2300113 [7]), TiO₂ кристаллизовался в структуре анатаза (TiO₂, COD ID 7206075 [8]).

Размер кристаллитов оценивали расчетно по данным РФА по уравнению Дебая — Шеррера: d = k·λ/(β·cosΘ), где λ-длина волны рентгеновского излучения (1,5418 Å), k-константа, принятая за 0,9 для сферических порошковых материалов, Θ-угол дифракции, а β-полная ширина пика на половине высоты максимума дифракционного пика [1]. Расчеты вели по трем наиболее интенсивным пикам. Установлено, что средний размер кристаллитов CeO₂ составляет 11 нм, TiO₂ – 13 нм, ZnO –74 нм.

Фотокаталитическая активность (ФКА) порошков материалов оценивалась по разложению красителя катионного типа - метиленового синего (МС, С₁₆H₁₈N₃SCI), который часто используется в качестве модели загрязняющего органического вещества. Эксперимент проводили при комнатной температуре под действием УФ излучения (ртутная лампа мощностью 10 Вт) в водных растворах в присутствии каталитического материала. Концентрация исходного раствора МС – 20 мг/л. Контроль концентрации МС после фотокатализа проводили спектрофотометрическим методом на спектрофотометре КФК-2МП. Степень очистки раствора оценивали по доле разложившегося МС (отношение концентрации разложившегося МС к исходной концентрации раствора МС).

В ходе анализа было обнаружено, что наибольшей фотокаталитической активностью обладает диоксид титана. Так, за 15 минут контакта с очищаемым раствором материал способствует разложению 86 % метиленового синего, в то время как степень очистки раствора от МС с использованием ZnO за это же время составляет 52 %.

За 60 мин удается достичь 64 % разложения MC с помощью ZnO и практически 100 % - при использовании TiO₂ в качестве катализатора. Минимальная фотокаталитическая активность наблюдается у CeO₂: достичь степень очистки более 50 % с использованием данного материала не удалось, даже за 60 мин.

В качестве эталона сравнения фотокаталитических свойств использовали Degussa P25, в структуре которого наблюдается смесь рутила и анатаза, средний размер кристаллитов составляет 25 нм. По сравнению с Degussa P25 синтезированный TiO₂ показывает более высокие фотокаталитические свойства, при этом его размер меньше, чем у Degussa P25. Полученные образцы ZnO и CeO₂ менее фотокаталитически активны, чем Degussa P25.

Таким образом, в ходе работы были синтезированы наноразмерные материалы TiO₂, ZnO, CeO₂, что подтверждено РФА. Все полученные образцы проявляют фотокаталитическую активность, наиболее сильными фотокаталитическими свойствами обладает полученный диоксид титана.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Akerdi A.G., Bahrami S.H. Application of heterogeneous nano-semiconductors for photocatalytic advanced oxidation of organic compounds: A review//Journal of Environmental Chemical Engineering. 2019. V.7. №5, P.1-19.
- Pelaez M., Nolan N.T., Pillai S.C., Seery M.K., Falaras P., Kontos A.G., Dunlop P.S.M., Hamilton J.W.J., Byrne J.A., O'Sheaf K., Entezarig M.H., Dionysiou, D.D. A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications // Applied Catalysis B: Environmental. 2012. V. 125, P. 331-349.
- 3. Maensiri S., Masingboon C., Laokul P., Jareonboon W., Promarak V., Anderson P., Seraphin S. Egg White Synthesis and Photoluminescence of Platelike Clusters of CeO₂ Nanoparticles // Crystal growth & design. 2007. V. 7. №5, P. 950-955.
- 4. AbdollahiY., Abdullah A.H., Zainal Z., Yusof N.A. Photodegradation of m-cresol by Zinc Oxideunder Visible-light Irradiation // International Journal of Chemistry. 2011. V. 3, №3, P. 31-43.
- Bayan E.M., Lupeiko T.G., Pustovaya L.E., Fedorenko A.G. Effect of synthesis conditions on the photocatalytic activity of titanium dioxide nanomaterials // Nanotechnologies in Russia. 2017. V.12. №5-6. P. 269-275.
- 6. Artini C. et al. Structural features of Sm-and Gd-doped ceria studied by synchrotron X-ray diffraction and μ-Raman spectroscopy //Inorganic chemistry. 2015. V. 54. №. 8, P. 4126-4137.
- 7. Sowa H., Ahsbahs H. High-pressure X-ray investigation of zincite ZnO single crystals using diamond anvils with an improved shape // Journal of applied crystallography. 2006. V. 39. №. 2, P. 169-175.
- 8. Weirich T. E. et al. Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO₂ // Ultramicroscopy. 2000. V. 81. №. 3-4, P. 263-270.

СТРУКТУРА И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОРАЗМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ AG-TIO₂ STRUCTURE AND PHOTOCATALYTIC PROPERTIES OF AG-TIO₂ NANOMATERIALS

Баян Ю.А.¹, Пустовая Л.Е.², Сосновских А.И.¹, Баян Е.М.¹ Bayan Yu.A., Pustovaya L.E., Sosnovskikh A.I., Bayan E.M. ¹ Россия, Южный федеральный университет, ekbayan@sfedu.ru ² Россия, Донской государственный технический университет, lapus1@yandex.ru

Наноразмерные фотокатализаторы на основе диоксида титана, легированного катионами металлов, в последнее время привлекают все большее внимание, поскольку такое модифицирование в ряде случаев уменьшает рекомбинацию фотогенерированных электронно-дырочных пар, стабилизирует фазу анатаза, увеличивает число активных центров на катализаторе и, таким образом, повышает фотокаталитическую активность (ФКА) TiO₂ [1-3]. Большую эффективность имеют в этом отношении лантаноиды и благородные металлы, но они являются дорогостоящими. Большинство из допантов-металлов могут привносить в материал некоторую токсичность. В связи с этим, серебро является более подходящим для промышленного применения благодаря своей относительно низкой стоимости и дополнительным бактерицидным свойствам [2, 4-5].

Чаще всего для синтеза наноразмерного диоксида титана выбирают алкоксидную технологию и гидротермальный синтез [6, 7]. Однако эти технологии не отвечают таким принципам зеленой химии как энергосбережение, использование токсичных растворителей, экономия атомов. Поэтому актуальным остается вопрос не только повышения ФКА материалов, но и экологичности как способа синтеза, так и конечного продукта. В связи с этим в настоящей работе была проведена оценка эффективности допирования материалов на основе диоксида титана ионами серебра.

Наноразмерные материалы получали золь-гель (ЗГ) методом и гидротермальным синтезом (ГТ). Ионы Ад⁺ вводили из раствора нитрата серебра на стадии синтеза гидрогеля гидроксида титана, синтезированного из титанил хлорида путем его гидролиза раствором аммиака. Затем полученный гель сушили при T=100 °C и далее обрабатывали согласно данным, представленным в табл. 1.

Для термического и термогравиметрического анализа образцов использовали прибор синхронного термического анализа TГ-ДТА/ДСК STA 449°C/4 G Jupiter Jupted (Германия). Нагрев проводился в воздухе до 1000 °C со скоростью 10 град/мин. Установлено, что в температурном диапазоне до 120 °C происходит потеря массы (8 %) за счет испарения адсорбированной воды. При температурах от 120 °C до 440 °C наблюдается потеря массы (9 %), связанная с разложением оксогидроксосоединений титана (IV) до диоксида. Выше 440 °C масса анализируемого образца стабилизируется, явных тепловых эффектов не наблюдается. По данным дифференциально-термического анализа материала наблюдается эндотермический эффект в районе 100 °C, связанный с потерей воды, при температурах 280 и 395 °C наблюдаются эндотермические эффекты, связанные с разложением оксогоединений титана (IV) до диоксида.

Фазовый состав образцов проводили рентгенофазовым анализом на рентгеновском дифрактометре ARLX'TRA, Thermo ARL (Швейцария). Качественный анализ фазового состава выполнен с использованием базы данных «Crystallography Open Database». Для оценки размеров частиц использовали метод Шеррера, по которому рассчитывали области когерентного рассеяния (ОКР). Можно отметить, что с увеличением температуры прокаливания происходит рост кристаллитов (таб. 1). Средний размер ОКР находится в диапазоне от 8 до 28 нм, все исследуемые материалы кристаллизуются в структуре анатаза.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии

Nº	Ag⁺, мол. %	T-pa, °C	Время,	Способ	Фаза	OKP,	
			час			НМ	
1		500	2	3Г	А	9	
2	0,3	600	2	3Г	А	12	
3		700	2	3Г	А	17	
4		130	2	П	А	9	
5		500	2	ЗГ	А	8	
6	0,5	600	2	3Г	А	9	
7		700	2	3Г	А	28	
8		130	2	П	А	9	
9		500	2	ЗГ	А	11	
10	1	600	2	3Г	А	12	
11		700	2	ЗГ	А	27	
12		130	2	П	А	9	
13		500	2	ЗГ	А	15	
14	2	600	2	ЗГ	А	25	
15		700	2	ЗГ	A	28	
16		130	2	П	Α	10	

7	аблин	a i	1 1	Ісповиа	синтеза и	свойства	мате	пиалов .	Δn-	Til	กว)
1	аолиц	a	. ,	СЛОВИЛ	сиптеза и	CDUNCIDA	marc	рпалов і	чy-	110	72	

Размер и морфология синтезированных материалов были проанализированы просвечивающей электронной микроскопией с использованием микроскопа TEM Tecnai G2 Spirit Bio TWIN. Форма частиц - сферическая, размеры коррелируют с расчетными. Фотокаталитическая активность (ФКА) полученных образцов была изучена на модельной реакции фотодеградации органического красителя метиленового синего (МС) в водных суспензиях диоксида титана в условиях облучения видимым светом и при воздействии УФ-излучения (ртутная лампа низкого давления) по методике, описанной в работе [8].

Установлено, что все исследуемые материалы обладают высокой ФКА как в УФ, так и в видимой области спектра, что позволяет значительно расширить возможности использования данного катализатора. Наилучшими фотокаталитическими свойствами из синтезированных обладают материалы с содержанием ионов серебра 0,3 мол. %, прокаленные при 700 ^оС как в УФ (рис. 1), так и в видимой части спектра (рис. 2).



Рис.1 ФКА материалов, прокаленных при 700 °С, а также Degussa Р25 в УФ-области спектра.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.2 ФКА материалов, прокаленных при 700 °C, а также Degussa P25 в видимой области спектра

При сравнении ФКА материалов, полученных золь-гель и гидротермальным методами, можно сделать вывод о том, что применение гидротермального синтеза не улучшает свойства материалов. Учитывая недостатки гидротермального синтеза, не рекомендуется использовать этот метод для промышленного получения данных материалов.

Выражаем благодарность центру коллективного пользования научным оборудованием "Современная микроскопия" ЮФУ и лично Федоренко А.Г. за исследования микроструктуры образцов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Баян Е.М., Лупейко Т. Г., Пустовая Л. Е., Синтез и фотокаталитическая активность наноразмерного порошка диоксида титана, модифицированного ионами цинка (II) // Химическая физика, 2018, Т. 37. № 10. С. 65–71.
- 2. Aksit A., Camlibel N. O., Zeren E. T., Kutlu B., Development of antibacterial fabrics by treatment with Agdoped TiO₂ nanoparticles // The Journal of The Textile Institute. 2017. V. 108. P. 2046-2056.
- 3. Баян Е.М., Лупейко Т.Г., Пустовая Л.Е., Княщук А.А., Федоренко А.Г., Синтез, фазообразование и свойства наноматериалов на основе бинарной системы диоксид титана оксид железа (III) // Химическая физика. 2017. Т. 36. № 7. С. 68-74.
- Dong Y. X., Jin B., Lee S. H., Wang X. L., Jin E. M., Jeong S. M., One-Step Hydrothermal Synthesis of Ag Decorated TiO2 Nanoparticles for Dye-Sensitized Solar Cell Application // Renewable Energy. 2019. P. 1207-1212.
- 5. Nataraj J.R., Bagali P.Y., Krishna M., Vijayakumar M.N., Development of silver doped titanium oxide thin films for gas sensor applications // Materials Today: Proceedings.2018. V. 5. P.10670-10680.
- 6. Zhang Y., Li M., Guo Y., Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Ag/TiO₂ Nanoparticle Semiconductor Catalysts // IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci. 2018. V. 108. № 022022.
- 7. Fard N. E., Fazaeli R., Optimization of Operating Parameters in Photocatalytic Activity of Visible Light Active Ag/TiO₂ Nanoparticles // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2018. V. 92. № 13. P. 2835–2846.
- 8. E.M. Bayan, T.G. Lupeiko, L.E. Pustovaya, M.G. Volkova, V.V. Butova, A.A. Guda, Zn–F co-doped TiO₂ nanomaterials: Synthesis, structure and photocatalytic activity, J. Alloys Compd. 2020. V. 822, P. 153662.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ФОТОЭМИССИОННОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ БАКТЕРИАЛЬНОЙ КЛЕТОЧНОЙ КУЛЬТУРЫ ESCHERICHIA COLI APPLICATION OF THE PHOTOEMISSION ELECTRON MICROSCOPY FOR THE STUDY OF ESCHERICHIA COLI BACTERIAL CELL CULTURE

Беликов Е.А.¹, Праслова Н.В.¹, Паринова Е.В.¹, Коюда Д.А.¹, Пислярук А.К.¹, Чувенкова О.А.¹, Бережной А.А.¹, Преображенская Е.В.², Валиахмедова Ю.В.¹, Куликова Т.В.¹, Антипов С.С.^{1.3}, Сиваков В.⁴, Турищев С.Ю.¹ Belikov E.A., Praslova N.V., Parinova E.V., Koyuda D.A., Chuvenkova O.A., Berezhnoy A.A., Preobrazhenskaya E.V., Valiakhmedova I.V., Kulikova T.V., Antipov S.S., Sivakov V., Turishchev S.Yu. ¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, bp4nth3r@mail.ru ²Институт биофизики клетки РАН, Пущино, Россия

> ³Московский государственный университет технологий и управления, Москва, Россия ⁴Лейбниц институт фотонных технологий, Йена, Германия

Исследование и применение гибридных нанообъектов является одним из перспективных направлений в науке и технологиях. Ключом к разработке и созданию недорогих и энерго-эффективных устройств может стать использование гибридных наноструктур. Легко воспроизводимые в лабораторных условиях бактериальные культуры Escherichia coli являются наглядным примером структур такого типа. В процессе синтеза данных бактериальных культур можно получать уникальный нанообъект, также являющийся гибридным бактериоферритин Dps, состоящий из органической оболочки и минерализованного ядра. Неорганическое ядро, содержащее ионы Fe3+ представляет широкий научный и практический интерес. Как источник гибридных молекулярных материалов, в том числе содержащих наночастицы задаваемых свойств, клеточная культура E.coli представляет большой интерес. Именно поэтому изучение исходной бактерии E.coli является крайне востребованным, включая исследования поверхности (мембраны) при интеграции с неорганическими наночастицами, ее физико-химического состояния и морфологии. Удобными инструментами являются сканирующая электронная микроскопия (Scanning Electron Microscopy - SEM), которая может быть успешно использована для изучения морфологии объектов биологического происхождения. В то же время для получения данных о физико-химическом состоянии поверхности, могут быть использованы рентгеноэлектронные методы, например спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES - X-ray absorption near edge structure) или фотоэлектронная спектроскопия (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy), которые обладают высокой чувствительностью к локальному окружению атомов заданного сорта. Фотоэмиссионная электронная микроскопия (PhotoEmission Electron Microscopy - PEEM) является сочетанием двух таких подходов, позволяющих получать "точечную" информацию не только об атомном и электронном строении, а также и о морфологии малых объектов, в том числе клеток, что крайне актуально. Важным критерием для исследований биологических объектов методом РЕЕМ является их устойчивость к особым специфическим условиям выполняемых экспериментов: сверхвысокий вакуум, радиационное поражение и высокие напряжения.

В данной работе представлены результаты РЕЕМ исследований клеток E.coli K12 MG1665 в сочетании с контролем свойств методами SEM и XPS. При этом SEM исследования проводились до и после измерений XPS и РЕЕМ. Исходные пробы осаждались на чистые подложки кремния и хранились в лабораторных условиях. Измерения XPS проводились при AI Ка возбуждении (1486.61 eV), в ходе контрольных измерений SEM использовалось ускоряющее напряжение от 2,5 до 20 кВ. Получение изображений методом РЕЕМ производилось при излучении ртутной лампы ~5 эВ.

Данные, полученные при SEM исследованиях исходных клеток E.coli показали четко детектируемое распределение клеток по всей подложке и позволили получить изображения поверхности отдельных клеток с высоким разрешением. При проведении контрольные измерений XPS не выявлено каких-либо загрязнений поверхности, а также показано присутствие всех компонентов, свойственных осажденной клеточной культуре, и остаточным следам буферного раствора. Данные PEEM продемонстрировали возможность эффективного получения изображений биообъектов: массива клеток E.coli. Полученные PEEM изображения отдельных клеток хорошо соотносятся с данными, полученными при применении метода SEM. Исследования SEM, проведенные после XPS и PEEM экспериментов, продемонстрировали лишь частичную деградацию мембраны бактерии. Полученные результаты показывают дальнейшую перспективу проведения эффективных синхротронных исследований для химически-селективного микроскопического анализа поверхности массива клеток, например E.coli, вплоть до возможности спектромикроскопии отдельной бактерии.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект 19-72-20180).

СИНХРОТРОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ АТОМНОГО И ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ ЭПИТАКСИАЛЬНОЙ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ SN/SI

SYNCHROTRON STUDIES OF ATOMIC AND ELECTRONIC STRUCTURE OF EPITAXIAL SN/SI LAYERED STRUCTURES

Бойков Н.И.¹, Чувенкова О.А.¹, Тонких А.А.², Паринова Е.В.¹, Коюда Д.А.¹, Нестеров Д.Н.¹, Садчиков А.С.¹, Макарова А.³, Смирнов Д.³, Турищев С.Ю.¹

Boikov N.I., Chuvenkova O.A., Tonkikh A.A., Parinova E.V., Koyuda D.A., Nesterov D.N., Sadchikov A.S.,

Makarova A., Smirnov D., Turishchev S.Yu.

¹ Россия, Воронежский государственный университет, boykov-hfmm@bk.ru ² Германия, OSRAM Opto Semiconductors

³ Германия, Гельмгольц Центр Берлин

Наноструктуры на основе олова привлекают значительный интерес современной науки и широко востребованы для решения широкого спектра научно-технических и технологических задач, благодаря своим уникальным электрическим и физическим характеристикам. Например, учитывая высокую стабильность и чувствительность к широкому ряду газов, особое внимание вызывает использование подобных структур для производства резистивных газовых сенсоров повышенной чувствительности и надежности. Тем не менее, ввиду возможности формирования подобных структур эпитаксиально, с толщиной всего несколько монослоев, крайне важно получать информацию о специфике локального атомного и электронного строения поверхностночувствительными экспериментальными методами.

Целью данной работы являлось формирование эпитаксиальной структуры Sn на поверхности Si и анализ данных спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES - X-ray absorption near edge structure) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS - X-ray photoelectron spectroscopy) с использованием ультраяркого источника синхротронного излучения BESSY II Гельмгольц Центра Берлин (Берлин, Германия). При этом использовались энергии квантов синхротронного излучения, дающие глубины зондирования указанных методов, сопоставимые с толщинами нанослоев эпитаксиальной структуры (единицы нанометров). Образец в виде пяти монослоев Sn был получен методом молекулярно-лучевой эпитаксии на подготовленной подложке с-Si (100) с буферным слоем Si толщиной 50 нм. Затем, подвергался in-situ нагреву в сверхвысоком вакууме при температуре 800°C в течение 10 мин.

Согласно совокупности данных XANES и XPS, осаждение пяти монослоев олова не оказывает значительного влияния на специфику ближайшего атомного окружения поверхности буферного слоя кремния, а его оксидная структура кремния в неотожженном образце выражена слабо, что говорит о частичном предотвращении окисления нанослоем олова. Термическая обработка приводит к существенному уменьшению относительной интенсивности края поглощения в области элементарного кремния и росту таковой в оксидной части. В спектрах исходного образца с нанослоем олова наблюдаются его оксиды, однако, после отжига наблюдается только металлическое олово. Таким образом, термический отжиг приводит к перераспределению особенностей плотности состояний зоны проводимости поверхностных нанослоев буфера c-Si, что обусловлено фазовой перестройкой поверхностных слоев отожженного образца, сопровождаемое диффузией атомов кислорода вглубь структуры нанослоя олова к кремнию. Этот процесс приводит к полному окислению поверхности буферного слоя кремния и восстановлению 5 монослоев исходного оксида олова до металлического состояния.

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2020-2022 годы, проект № FZGU-2020-0036. Авторы работы выражают благодарность Директору и администрации Гельмгольц Центра Берлин, а также Координаторам Российско-Германской лаборатории синхротрона BESSY II Гельмгольц Центра Берлин.

ИССЛЕДОВАНИЕ УПОРЯДОЧЕНИЯ ОЛИГО(ФЕНИЛЕН-ТИОФЕНОВ) ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА STUDY OF OLIGO(PHENYLENE-THIOPHENE)S ORDERING NEAR THE SURFACE OF GRAPHENE

Борздун Н.И., Назарычев В.М., Люлин С.В., Ларин С.В. Borzdun N.I., Nazarychev V.M., Lyulin S.V., Larin S.V. Россия, Институт высокомолекулярных соединений PAH, natalia.borzdun@qmail.com

Сопряженные полимеры и олигомеры представляют значительный интерес для создания устройств органической электроники. В настоящее время актуальной является задача повышения эффективности органических фотовольтаических ячеек и транзисторов. Одним из путей достижения более высоких показателей проводимости является осуществление строгого контроля морфологии за счет перехода от полимеров к протяженным цепям нековалентно связанных коротких молекул. Возможность формирования таких проводящих цепей за счет π-стэкинга между соседними молекулами была показана в работе Shokri с коллегами [1]. С использованием метода сканирующей туннельной микроскопии при температуре 77 К авторами было продемонстрировано, что жесткие и планарные олигомеры 2,5-диалкоксифенилентиофена (TBT) способны к самоорганизации в высокоупорядоченные агрегаты на поверхности графена. Однако вопрос о влиянии температурного режима на стабильность образующихся молекулярных агрегатов остается открытым. Кроме того, значительный интерес представляет влияние молекулярной массы олигомеров и химической структуры их боковых цепей на структурные характеристики агрегатов, поскольку даже небольшие изменения в этих параметрах могут оказывать существенное влияние на способность олигомеров к самоорганизации.

Таким образом, настоящая работа посвящена исследованию процесса самоорганизации олигомеров ТВТ различной молекулярной массы (2, 3 и 5 мономерных звеньев) и с боковыми группами различного химического строения (октильной и этилгекильной) на поверности графена в широком температурном диапазоне (300 — 600 К) методами компьютерного моделирования. Для проведения моделирования методом молекулярной динамики с использованием полноатомных моделей применялся программный пакет GROMACS. Взаимодействия в исследуемых системах описывались силовым полем Gromos53a5 с парциальными зарядами атомов, рассчитанными с использованием квантово-химического метода Хартри-Фока 6-31G* (Mulliken и RESP).

Полученные результаты показывают, что парциальные заряды атомов и метод их расчета оказывают существенное влияние на структуру молекул и, как следствие, на способность олигомеров к самоорганизации. Электростатические взаимодействия в основном влияют на ориентацию алкильных боковых групп по отношению к остовам молекул, что в случае линейных боковых групп приводит к эффективному разделению основных цепей и самоорганизации олигомеров на графене с образованием агрегатов, характеризущихся жидкокристаллическим типом порядка. Наблюдаемое упорядочение практически не зависит от температуры в исследованном температурном диапазоне. Олигомеры TBT с октильными боковыми группами формируют упорядоченные структуры на поверхности графена независимо от длины основной цепи, однако с увеличением количества мономерных звеньев агрегаты становятся более устойчивы к повышению температуры. В случае разветвленных этилгекильных боковых групп во всем рассмотренном температурном диапазооне и для всех молекулярных масс олигомеров наблюдается хаотичное распределение молекул. Кроме того, в работе обсуждается распространение упорядочения между слоями олигомеров с увеличением расстояния от графена.

Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов Института высокомолекулярных соединений Российской академии наук и оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19123.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Shokri R., Lacour M.-A., Jarrosson T., Lère-Porte J.-P., Serein-Spirau F., Miqueu K., Sotiropoulos J.-M., Vonau F., Aubel D., Cranney M., Reiter G., Simon L., Generating Long Supramolecular Pathways with a Continuous Density o f States by Physically Linking Conjugated Molecules via Their End Groups//J. Am. Chem. Soc., 2013, том 135. № 15. С. 5693-5698.

КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ СУПЕРАТОМОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНИЯ: ОПТИМАЛЬНЫЕ

DFT-МЕТОДЫ И ИХ КОМБИНИРОВАНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ДАННЫМИ

Борщ Н.А.¹, Переславцева Н.С.¹, Курганский С.И.² Borshch N.A., Pereslavtseva N.S., Kurganskii S.I. ¹Россия, Воронежский государственный технический университет, п.а.borshch@ya.ru

²Россия, Воронежский государственный университет, kurganskii@phys.vsu.ru

Задача миниатюризации электронных устройств не может быть решена в рамках использования традиционных материалов. Поэтому одной из самых актуальных задач современной науки является поиск качественно новых материалов пониженной размерности. В 2001 году были получены кремниевые кластеры с замкнутой структурой [1], стабильность которой обеспечивает инкапсулированный атом металла. Благодаря своей структуре, такие кластеры могут быть использованы для построения более крупных наноформ с варьируемыми свойствами, поскольку на свойства кластера влияет как сорт атома металла, так и число атомов кремния [2-8]. Отдельный интерес представляют кластеры, обладающие повышенной стабильностью — так называемые суператомы [9]. Одной из проблем при изучении кластеров-суператомов является определение их пространственной структуры, которая является важнейшей характеристикой кластера как единицы для формирования более крупных структур.

В данной работе представлены результаты оптимизационных расчетов атомной струкутры кластеров ScSi₁₅, ScSi₁₆ и ScSi₁₇ различными методами в рамках теории функционала плотности (DFT). Задачами исследования было, во-первых, подбор оптимального метода для оптимизационных расчетов атомной структуры

такого типа кластеров, а во-вторых, установление их реальной структуры, особенно структуры «суператома» ScSi₁₆, и механизмов кластерообразования.

Для расчетов использовались три различных потенциала — B3LYP [10, 11], B3PW91 [12] и PBE [13] и три базиса — SDD [14], 6-311+g(d) [15, 16] и aug-cc-pvdz [17]. Расчеты проводились с использованием пакета программ Gaussian 09 [18]. В результате расчета электронного спектра получались собственные значения энергии каждой молекулярной орбитали, т.е. энергетический спектр, в котором каждую молекулярную орбиталь можно представить в виде уровня. После того, как каждый энергетический уровень заменялся гауссовым распределением с полушириной 0.15 эВ и интенсивности всех распределений при каждом значении энергии складывались, были получены теоретические электронные спектры. Рассчитанные электронные спектры сравниваются с экспериментальными фотоэлектронными спектрами кластеров [19].

Средняя энергия связи E_h вычислялась по формуле

$$E_{b} = \frac{nE\left(\mathrm{Si}\right) + E\left(\mathrm{Sc}^{-}\right) - E\left(\mathrm{ScSi}_{n}^{-}\right)}{n+1},$$

где E(Si) и $E(Sc^{-})$ – полные энергии свободного атома кремния и аниона скандия, соответственно, $E(ScSi_n^{-})$ – полная энергия кластера, n – число атомов кремния в кластере.

На рис. 1 показаны стабильные изомеры кластеров, а в таблице 1 приведены разности между их средними энергиями связи.

Для кластера ScSi₁₅ были получены четыре наиболее стабильных изомера. Два изомера можно отнести к дельтаэдрическим структурам по типу структур Франка-Каспера — они представляют собой многогранники с преимущественно треугольными гранями. Эти изомеры являются эндоэдральными — атом скандия инкапсулирован в кремниевую решетку и формирует связи со всеми атомами кремния. Еще два изомера имеют в основе своей структуры искаженную шестиугольную призму с дополнительными атомами кремния. Эти структуры относятся к трехсвязным, поскольку большинство атомом кремния в них формируют по три связи Si-Si.

Согласно B3LYP-расчетам основным изомером в любом из рассмотренных базисов является изомер 15-PR1, причем со значительным энергетическим отрывом от остальных структур. В расчетах с использованием B3PW91-потенциала изомер 15-PR1 также является основным, но со значительно меньшей разницей в средних энергиях связи с дельтаэдрическими структурами, а в B3PW91/aug-cc-pvdz-расчете энергии 15-PR1 и 15-FK2 практически одинаковы. Расчеты с использованием PBE-потенциала и базисов 6-311+g(d) или aug-cc-pvdz показывают, что наиболее стабильны дельтаэдрические изомеры, а PBE/SDD-расчет указывает, что основным является изомер 15-PR1.

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных электронных спектров показывает хорошее согласие для спектров изомеров 15-PR2 и 15-FK2. Спектр 15-PR1-изомера согласуется с экспериментальным хуже из-за соотношения интенсивностей между максимумами. Суммарные спектры нескольких изомеров также хорошо согласуются с экспериментальным. Для того, чтобы сделать сколько-нибудь надежный вывод о наиболее вероятной структуре кластера ScSi₁₅, необходимо проанализировать результаты, которые дают различные комбинации потенциала и базиса в оптимизационных расчетах других структур.

Изомер FULL кластера ScSi₁₆ имеет фуллереноподобную структуру в виде многогранника с пятиугольными боковыми гранями и четырехугольными основаниями. Атомы кремния в этом изомере формируют по три связи Si-Si. Дельтаэдрические изомеры FK1 и FK2 представляют собой многогранники Франка-Каспера. Все атомы в вершинах этих многогранников имеют ближайшее окружение из пяти атомов кремния. Призматические изомеры 16-PR1 и 16-PR2 построены добавлением атома кремния к кластеру 15-PR1. В

структуре 16-PR1 дополнительный атом формирует две связи Si-Si с вершинным атомом кремния, а в структуре 16-PR2 — четыре связи с атомами боковой грани.

Результаты расчета с использованием потенциала B3LYP во всех рассмотренных базисах показывают, что основным изомером с существенным энергетическим отрывом является фуллереноподобный изомер. Вторыми по стабильности являются призматические изомеры. Изомер FK в оптимизационном B3LYP/SDD-расчете в процессе оптимизации трансформировался в изомер 16-FULL, а изомер FK1 имеет значительно меньшую энергию связи. Согласно результатам B3LYP/6-311+g(d)- и B3LYP/aug-cc-pvdz-расчетов, призматические и дельтаэдрические структуры имеют примерно равные средние энергии связи, но существенно более низкие, чем изомер 16-FULL.

Согласно результатам B3PW91/SDD- и B3PW91/6-311+g(d)-расчетов наиболее стабильным также является фуллереноподобный изомер. Энергии связи в дельтаэдрических структурах FK1 и FK2 практически равны между собой. При этом они существенно меньше энергии связи FULL-изомера в B3PW91/SDD-расчете и близки к ней в расчете с использованием базиса 6-311+g(d). Призматические структуры являются вторыми по стабильности в расчете с использованием базиса SDD и третьими после дельтаэдрических — в B3PW91/6-311+g(d)-расчете. Комбинирование B3PW91-потенциала с базисом aug-cc-pvdz в оптимизационных расчетах приводит к радикально отличным результатам: основными изомерами с большим энергетическим отрывом являются изомеры со структурой Франка-Каспера, вторым — изомер 16-FULL, а призматические структуры наименее стабильны.

В PBE/SDD-расчете фуллереноподобная структура кластера ScSi₁₆ является наиболее стабильной, причем разница между средней энергией связи в ней и в остальных изомерах существенна. В PBE/6-311+g(d)- и PBE/augcc-pvdz- расчетах основными являются дельтаэдрические структуры, средние энергии связи в которых практически одинаковы и значительно превышают среднюю энергию связи в фуллереноподобном и в призматическом изомерах. Призматические структуры при этом являются наименее стабильными.



Рис.1. Атомная структура стабильных изомеров кластеров ScSi15—, ScSi16— и ScSi17—. Черным цветом показан атом скандия, серым — атомы кремния. Связи Sc-Si не показаны во избежание загромождения рисунка.

Как показано на рис. 2, рассчитанный электронный спектр изомера FULL идеально согласуется с экспериментальным фотоэлектронным спектром [19]. Рассчитанный спектр изомера FK2 также показывает неплохое согласие с экспериментальным, однако с существенными расхождениями в форме второго, низкоэнергетического, максимума. Рассчитанный спектр изомера FK показывает худшее согласие с фотоэлектронным спектром [19] из-за соотношения интенсивностей первого и второго максимумов. Кроме того, на рисунке 2 показаны суммарные спектры всех трех изомеров, поскольку согдасно данным B3PW91/6-311+g(d)-расчета их энергии мало отличаются, и в эксперименте могли быть детектированы все эти структуры. Как видно из рисунка, такой суммарный спектр не согласуется с экспериментальными данными ни по форме особенностей, ни по соотношению их интенсивностей. В суммарном рассчитанном спектре изомеров FK1 и FK2, которые являются основными согласно результатам PBE/6-311+g(d)- и PBE/aug-cc-pvdz- расчетов, также отмечаются значительные расхождения с фотоэлектронным [19] в интенсивностях первого и второго максимумов. Обобщая, можно отметить, что наиболее вероятной структурой кластера ScSi₁₆ является фуллереноподобная структура. Нельзя полностью исключить, что экспериментально могут быть детектированы также изомеры со структурой Франка-Каспера, однако их удельный вес по всей видимости значительно меньше, чем фуллереноподобных структур.

n	Изомер									
	nsonep	B3LYP/SDD	B3LYP/6-311+g(d)	B3LYP/aug-cc-pvdz	B3PW91/SDD	B3PW91/6-311+g(d)	B3PW91/aug-cc-pvdz	PBE/SDD	PBE/6-311+g(d)	PBE/aug-cc-pvdz
	FK1	0.0715	0.0628	0.0420	0.0480	0.0252	0.0117	0.0291	0.0178	0.0125
15	FK2	0.0638	0.0406	0.0349	0.0380	0.0086	0.0000	0.0169	0.0000	0.0000
15	PR1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0048	0.0000	0.0107	0.0200
	PR2	0.0526	0.0409	0.0464	0.0388	0.0109	0.0323	0.0304	0.0048	0.0314
	FK1	_	0.0583	0.0309	0.0683	0.0077	0.0007	0.0383	0.0022	0.0000
	FK2	0.0814	0.0564	0.0320	0.0567	0.0070	0.0000	0.0284	0.0000	0.0013
16	FULL	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0678	0.0000	0.0174	0.0377
	PR1	0.0297	0.0525	0.0365	0.0326	0.0477	0.0999	0.0259	0.0565	0.0646
	PR2	0.0464	0.0608	0.0435	0.0350	0.0395	0.0871	0.0203	0.0418	0.0454
	FK1	0.1288	0.0952	0.0706	0.1061	0.0452	0.0208	0.0707	0.0129	0.0000
	FK2	0.1014	0.0833	0.0388	0.0775	0.0374	0.0223	0.0555	0.0138	0.0008
17	FULL1	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0071
	FULL2	0.0026	0.0077	0.0069	0.0034	0.0081	0.0075	0.0039	0.0068	0.0133
	PR	0.0448	0.0399	0.0447	0.0399	0.0356	0.0177	0.0272	0.0192	0.0095

Таблица 1. Разница между средними энергиями связи (в абсолютных значениях) в изомерах кластеров ScSi₁₅⁻, ScSi₁₆⁻ и ScSi₁₇⁻ (эВ/атом)

Изомеры FULL1 и FULL2 кластера ^{ScSi}⁻₁₇ получаются добавлением атома кремния к фуллереноподобному многограннику с шестнадцатью вершинами. Дополнительный атом кремния формирует по две связи Si-Si с атомами одного из оснований многогранника (изомер FULL1) или с атомами его боковой поверхности (изомер FULL2). Аналогично изомеры FK1 и FK2 получаются добавлением атома кремния к дельтаэдрической структуре,

подобной структуре изомера 16-FK2. Изомер 17-PR, аналогично призматическим изомерам кластера $ScSi_{16}^{-}$, получается добавлением атомов кремния к кластеру 15-PR2.

По результатам всех расчетов средние энергии связи в изомерах 17-FULL1 и 17-FULL2, также, как и в изомерах 17-FK1 и 17-FK2, близки. Во всех расчетах, кроме PBE/aug-cc-pvdz, наибольшая средняя энергия связи соответствует структуре 17-FULL1. В PBE/aug-cc-pvdz-расчете наиболее стабильным является изомер FK1, а энергия связи в изомере FK2 лишь на 0.0008 эВ/атом меньше, поэтому оба этих изомера можно считать основными. Наибольший энергетический отрыв между фуллереноподобными и дельтаэдрическими структурами можно отметить в расчетах с использованием потенциала B3LYP. В B3PW91-расчетах этот отрыв заметно меньше, но существенен, настолько, что можно заключить, что формирование фуллереноподобных изомеров значительно более вероятно. В PBE-расчетах разница средних энергий связи во всех изомерах невелика, что может привести к выводу, что все рассмотренные типы структур практически равновероятны.

Сопоставление рассчитанных электронных спектров и фотоэлектронного спектра кластера ScSi₁₇ показало, что наилучшее соответствие экспериментальному у спектра изомера 17-FULL1 и у суммарного спектра изомеров 17-FULL1 и 17-FULL2. Кроме того, хорошее согласие с экспериментальным показывает спектр призматического изомера 17-PR, однако все расчеты показывают, что энергетический отрыв этой структуры от фуллереноподобных слишком велик, чтобы допустить его наблюдение в эксперименте. Из двух дельтаэдрических структур хорошее согласие с экспериментальным у спектра изомера 17-FK2, который можно считать одним из основных по результатам PBE/aug-cc-pvdz- расчета. Однако спектр еще одного основного по этим данным изомера 17-FK1, а также их суммарный спектр плохо согласуются с фотоэлектронным [19].



Рис.2. Сопоставление рассчитанных электронных спектров с экспериментальными фотоэлектронными [19] для кластеров ScSi₁₅⁻, ScSi₁₆⁻ и ScSi₁₇⁻.

Результаты оптимизационных расчетов радикально зависят от метода расчета. Использование PBEпотенциала может приводить в завышению энергий связи в дельтаэдрических структурах, а в расчетах с использованием потенциала B3LYP, напротив, энергии связи в дельтаэдрических структурах могут быть занижены. Наиболее объективную картину дает расчет с использованием B3PW91-потенциала. Можно отметить также существенное влияние базиса на соотношение между средними энергиями связи в различных типах структур. Комбинирование любого из рассмотренных потенциалов с базисом SDD приводит к тому, что в результатах расчетов наиболее стабильными оказываются трехсвязные структуры — фуллереноподобные или призматические. В свою очередь, оптимизация с использованием базиса aug-cc-pvdz в каждом из рассмотренных потенциалов показывает наименьшие разницы между энергиями связи трехсвязных и дельтаэдрических структур. Обобщая можно заключить, что оптимальным методом оптимизационных расчетов из всех рассмотренных является комбинирование B3PW91-потенциала и базиса 6-311+g(d). Комбинирование этого же потенциала с базисом SDD также позволяет получить адекватные результаты оптимизации, что в сочетании с большей универсальностью этого базиса и существенной экономии временных и вычислительных ресурсов при его использовании, может служить основаниями для выбора его при оптимизации геометрии более крупных структур системы металл-кремний. Наименее удачным выбором является комбинация потенциала PBE с базисом aug-cc-pvdz.

Для расчетов использованы ресурсы Суперкомпьютерного центра ВГУ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Huira H., Miyazaki T., Kanayama T., Formation of Metal-Encapsulating Si Cage Clusters // Phys. Rev. Lett, vol. 86. № 9. P. 1733-1736.
- 2. Wang J., Zhao J., Ma L. Wang B., Wang G. H., Structure and Magnetic Properties of Cobalt Doped Sin (n = 2–14) Clusters // Phys. Lett. A, 2007. vol. 367. P. 335-344.
- 3. Yang J., Lin L., Zhang Y., Jalbout A.F., Lithium–silicon Si_nLi (n = 2–10) clusters and their anions: structures, thermochemistry, and electron affinities // Theoret. Chem. Account., 2008. vol. 121. P. 83-90.
- 4. Gruene P., Fielicke A., Meijer G., Janssens E., Ngan, V. T., Nguyen M. T., Lievens P. Tuning the Geometric Structure by Doping Dilicon Clusters // Chem. Phys. Chem., 2008. vol. 9. P. 703-706.
- 5. He, J.; Wu, K.; Sa, R.; Li, Q.; Wei, Y. (Hyper) Polarizabilities and Optical Absorption Spectra of MSi12 Clusters (M = Sc-Zn): A Theoretical Study. // Chem. Phys. Lett. 2010, 490, 132–137.
- 6. Peng, Q.; Shen, J. Growth Behavior of La@Sin (n=1-21) Metal-Encapsulated Clusters. // J. Chem. Phys. 2008. vol. 128. P. 084711.
- 7. Abreu M. B., Reber, A. C., Khanna, S. N., Does the 18-Electron Rule Apply to CrSi12? // J. Phys. Chem. Lett. 2014. vol. 5. P. 3492-3496.
- Li, C.-G.; Gao, J.-H.; Zhang, J.; Song, W.-T.; Liu, S.-Q.; Gao, S.- Z.; Ren, B.-Z.; Hu, Y.-F. Structures, Stabilities and Electronic Properties of Boron-Doped Silicon Clusters B3Sin (n=1–17) and Their Anions. // Mol. Phys. 2019. vol. 117. P. 382–394.
- 9. Castleman A. W., Jr., Khanna, S. N., Clusters, Superatoms, and Building Blocks of New Materials. // J. Phys. Chem. C, 2009. vol. 113. P. 2664-2675.
- 10. Becke A. D., Density-Functional Thermochemistry. 3. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys., 1993. vol. 98. P. 5648-5652.
- 11. Lee C., Yang W., Parr R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density // Phys. Rev. B, 1988. vol. 37. P. 785-789.
- 12. Becke A. D., Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange // J. Chem. Phys. 1993. vol. 98. P. 5648-5652.
- 13. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized Gradient Approximation Made Simple // Phys. Rev. Lett., 1997. vol. 77. P. 3865-3868.
- 14. Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. Energy-Adjusted Ab Initio Pseudopotentials for the First Row Transition Elements. // J. Chem. Phys. 1987. vol. 86. P. 866–872.

- R. Ditchfield, W.J. Hehre, J.A. Pople, Self-consistent molecular-orbital methods. IX. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules // J. Chem. Phys. 1971. vol. 54. P. 724.
- 16. R. Krishnan, H.B. Schlegel, J.A. Pople, Derivative studies in configuration-interaction theory // J. Chem. Phys., 1980. vol. 72. P. 4654-4655.
- 17. Dunning T. H. Jr., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen // J. Chem. Phys., 1989. vol. 90. P. 1007-1023.
- 18. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.
- 19. Koyasu K., Atobe J., Furuse S., Nakajima A. Anion photoelectron spectroscopy of transition metal- and lanthanide metal-silicon clusters: MSi⁻_n (n=6–20) // J. Chem. Phys., 2008. vol. 129. P. 214301-214307.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АНИЗОТРОПНЫХ НАНОСТРУКТУР СОСТАВА NIMOO₄ В ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ

FEATURES OF OBTAINING NIMOO4 ANISOTROPIC NANOSTRUCTURES UNDER HYDROTHERMAL CONDITIONS

Бочарова В.А^{1,2}, Симоненко Т.Л.¹, Горобцов Ф.Ю.¹, Симоненко Н.П.¹, Симоненко Е.П.¹, Мурадова А.Г.², Севастьнов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹

Bocharova V.A.^{1,2}, Simonenko T.L.¹, Gorobtsov Ph. Yu.¹, Simonenko N.P.¹, Simonenko E.P.¹, Muradova A.G.², Sevastyanov V.G.¹, Kuznetsov N.T.¹

¹ Россия, Институт общей и неорганической химии PAH, valentina_2000@bk.ru

² Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

Разработка эффективных и экологичных систем энергосбережения на сегодняшний день представляет собой одну из важнейших задач мировой энергетики, приобретая всё большую актуальность в контексте ежегодно возрастающего энергопотребления и антропогенной нагрузки на окружающую среду. В данном контексте значительное внимание исследований привлекают суперконденсаторы, являющиеся одним из наиболее перспективных устройств хранения электроэнергии, демонстрирующие высокие значения плотности мощности и ёмоксти, обладающие высоким быстродействием и циклической стабильностью, а также длительным сроком службы. Как правило, в качесте электродов уазанных устройств используются оксиды переходных металлов [1], однако в последнее время всё большее количество работ, посвященённых данной тематике, указывает на то, что сложные оксиды металлов, проявляющие высокую электропроводность и окислительновосстановительную активность, являются потенциальными кандидатами для создания на их основе суперконденсаторов с высокими функциональными характеристиками. В частности, семейство молибдатов металлов, особенно NiMoO₄, демонстрирует улучшенные электрохимические характеристики, а именно более широкое окно потенциалов, повышенную (по сравнению с NiO) электропроводность и циклическую стабильность, обусловленные синергетическим эффектом при объединении свойств составляющих их индивидуальных оксидов. При этом, как известно, не только состав, но и характер микроструктуры оказывает существенное влияние на целевые свойства наноматериалов, в частности использование оксидов с анизотропной формой составляющих их частиц зачастую позволяет достигать улучшенных рабочих характеристик как самих электродов, так и устройств на их основе. Наиболее удобными методами получения наноразмерных оксидных материалов заданного состава является программируемое совместное осаждение гидроксидов металлов [2], а также и гидротермальный метод [3-5], позволяющие в широких пределах варьировать условия синтеза и контролировать формирование иерархической организации частиц материала.

Таким образом, целью данной работы является изучение процессса гидротермального синтеза одномерных анизотропных наноструктур молибдата никеля.

На первом этапе синтеза в водный раствор солей NiCl₂·6H₂O и (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (0,2 M) при постоянном перемешивании добавлялась необходимая навеска мочевины, после чего реакционная смесь переносилась в тефлоновый автоклав и подвергалась гидротермальной обработке при температуре 120°С (2ч). Далее сформированная в ходе синтеза дисперсная фаза отделялась и промывалась дистиллированной водой путём циклического центрифугирования, а затем подвергалась сушке при температуре 100°С (3 ч). После этого проводилась дополнительная термическая обработка полученного порошка в токе аргона в процессе синхронного термического анализа (нагрев до 500°С и выдержка при данной температуре в течение 2 часов с последующим охлаждением в токе аргона). Процессы превращения промежуточных продуктов синтеза в целевой оксид в ходе указанной термической обработки контролировались с помощью ИК-спектроскопии. Результаты рентгенофазового анализа подтверждают, что выбранные условия синтеза и термообработки позволили получить целевой оксид с моноклинной структурой шпинели (JCPDS №086-0361). При этом средний размер OKP составил порядка 25 нм. Микроструктура полученного нанопорошка была исследована с помощью растровой и просвечивающей электронной микроскопии, результаты которых свидетельствуют о формировании одномерных слоистых наноструктур со средним диаметром порядка 80 нм и соотношением длины к диаметру около 16. Изучение микроструктуры порошка в режиме контраста по среднему атомному номеру (детектор отражённых электронов) и результаты энергодисперсионного элементного микроанализа также подтверждают формирование однородного продукта целевого состава, не содержащего примесных включений.

Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии Президента Российской Федерации молодым ученым и аспирантам (проект СП-2407.2019.1)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Simonenko T. L., Simonenko N. P., Gorobtsov Ph. Yu., et al., Pen plotter printing of Co₃O₄ thin films: features of the microstructure, optical, electrophysical and gas-sensing properties // Journal of Alloys and Compounds, 2020, Vol. 832, 154957.
- Simonenko T. L., Simonenko N. P., Simonenko E.P. et al., Synthesis of One-Dimensional Nanostructures of CeO₂–10%Y₂O₃ Oxide by Programmed Coprecipitation in the Presence of Polyvinyl Alcohol // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2019, Vol. 64, No. 12, pp. 1475–1481.
- 3. Simonenko T. L., Ivanova V. M., Simonenko N. P. et al., Obtaining of NiO Nanosheets by a Combination of Sol–Gel Technology and Hydrothermal Treatment Using Nickel Acetylacetonate as a Precursor // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2019, Vol. 64, No. 14, pp. 1753–1757.
- 4. Simonenko T. L., Bocharova V. A., Simonenko N. P. et al., Formation of One-Dimensional Hierarchical MoO₃ Nanostructures under Hydrothermal Conditions // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, Vol. 65, No. 4, pp. 459–465.
- Simonenko T. L., Bocharova V. A., Gorobtsov F. Yu. et al., Formation of Hierarchical NiO Coatings on the Surface of Al₂O₃ Substrates under Hydrothermal Conditions // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2020, Vol. 65, No. 9, pp. 1292–1297.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОРФОЛОГИИ НАНОЧАСТИЦ МАГНЕТИТА НА ИХ МАГНИТНЫЕ И ГИПЕРТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF MORPHOLOGY OF MAGNETITE NANOPARTICLES ON THEIR MAGNETIC AND HYPERTHERMIC CHARACTERISTICS

Брылева М.А.¹, Положенцев О.Е.²

Bryleva M.A., Polozhentsev O. E.

¹ Россия, Донской государственный технический университет, marina-evsukova@mail.ru ² Россия, Южный федеральный университет, olegpolozhentsev@mail.ru

Метод магнитной гипертермии (МГТ) с использованием магнитных наночастиц (далее МНЧ) является одним из перспективных способов терапии злокачественных новообразований [1,2]. Данный метод заключается в избирательном введении МНЧ в ткань опухоли с последующим воздействием внешнего переменного магнитного поля (ПМП). Разогреваясь, МНЧ либо непосредственно разрушают раковые клетки с термической абляцией при температурах выше 47°С, либо подвергают ткань опухоли термической активации при температурах 41-45°С. При этом ткань опухоли становится более восприимчивой к другим методам лечения (химиотерапия, лучевая терапия) [1-3]. Эффективность и применимость метода МГТ можно повысить путем увеличения характеристик нагрева МНЧ. Эффективность нагрева МНЧ под действием ПМП определяется удельным коэффициентом поглощения (SAR – Specific Absorption Rate) [4].

Одним из способов увеличения характеристик нагрева МНЧ является способ настройки морфологии магнитного ядра. Под морфологией наночастицы понимается совокупная характеристика, включающая в себя размер, форму и пространственную организацию (агрегатную структуру) магнитного ядра МНЧ. Морфология МНЧ может существенным образом различаться в зависимости от состава материала, его кристаллической структуры и метода синтеза. Существующие методы синтеза позволяют получать МНЧ различных форм: сферической, стержневой, трубчатой, игольчатой, кубической, октаэдрической формы, а также разных размеров и пространственных организаций. Сообщается, что кубические МНЧ на основе оксида железа обладают более высокой намагниченности по сравнению с их сферическими аналогами [5,6]. Это связано с тем, что кубические НЧ имеют более низкую поверхностную анизотропию по сравнению со сферическими НЧ из-за меньшего количества неупорядоченных спинов в результате плоской поверхности куба и граней с низкой энергией. Изогнутая поверхность сферических НЧ приводит к более выраженному наклону спина на поверхности [5,6]. Так, характеристики нагрева кубических и сферических МНЧ на основе оксида железа и одинаковых магнитных объемов имеют почти двукратное увеличение SAR для кубических аналогов (356,2 против 189,6 Вт/г) [5,6]. Наностержни на основе оксида железа демонстрируют повышенную эффективность нагрева (862 Вт/г) по сравнению с их кубическими (314 Вт/г) и сферическими (140 Вт/г) аналогами тех же магнитных объемов [5,6]. Этот эффект связан с большей намагниченностью насыщения и эффективной анизотропии, которые происходят от ярко выраженной однонаправленной анизотропии формы наностержней [5,6]. Таким образом, оптимизация морфологии МНЧ может быть использована для создания магнитных наноматериалов с более высокими характеристиками нагрева.

Целью данной работы является исследование влияния морфологии МНЧ на основе оксида железа на их характеристики нагрева. Объектами исследования являлись МНЧ магнетита (Fe₃O₄) разной морфологии: сферические, кубические и продолговатой формы. Наночастицы магнетита разной морфологии были получены с помощью сольвотермального синтеза. Исследовались физико-химические и гипертермические характеристики наночастиц магнетита разной морфологии.

Для получения МНЧ магнетита разной морфологии (сферические, кубические, продолговатые) использовался сольвотермальный метод синтеза в химическом реакторе. Для получения наночастиц магнетита кубической и продолговатой формы использовались разные значения рН растворов (от 7,0 до 10,0), в которых
проходил синтез. Для получения ~170-200 мг наночастиц магнетита разной морфологии необходимо: растворить 2 г полиэтиленгликоля (ПЭГ-1000) в качестве поверхностно-активного вещества (стабилизатора) в 40 мл этиленгликоля (ЭГ) и постоянном перемешивании на магнитной мешалке (при температуре 50°С, количество оборотов 1000 грm) до образования прозрачного раствора. Затем к раствору добавить 4.0 ммоль гексагидрата хлорида железа(III) (FeCl₃x6H₂O) (M = 270,2957 г/моль, m = 1,081 г). Наконец, к смеси для стабилизации электростатического заряда медленно добавляли 10,0 ммоль тригидрата ацетата натрия (CH₃COONa·3H₂O) (M = 136,08 г/моль, m = 1,36 г). Затем смесь перемешивали на магнитной мешалке (при температуре 50°С, количество оборотов 1000 грm) до образования гомогенного темно-коричневого раствора. Далее получившийся раствор переливали в тефлоновый стаканчик (емкость 100 мл) химического реактора и затем герметизировали. Кристаллизацию проводили в химическом реакторе Berghof BR-200 при температуре 200°С в течение 20 часов и непрерывном перемешивании на магнитной мешалке (количество оборотов 1000 грm). Затем реактору давали остыть, раствор охлаждался до комнатной температуры. Получившийся черный осадок отделяли от раствора с помощью магнитной сепарации, промывали несколько раз дистиллированной водой и высушивали в течение нескольких часов в вакуумном сушильном шкафу при температуре 60°С.

Высушенный порошок черного цвета использовался для анализа кристаллической структуры (XRD), размеров и формы наночастиц (TEM, XRD), химического состава (XRF), магнитных свойств (VSM). Коллоидный водный раствор наночастиц в концетрации 1 мг/мл использовался для определения гидродинамического радиуса наночастиц и диапазона распределения по размерам (DLS). Для измерения гипертермических характеристик полученных наночастиц использовался коллоидный водный раствор наночастиц в концетрации 15 мг/мл.



Рис. 1 ТЕМ изображения электронного микроскопа синтезированных образцов МНЧ магнетита разной морфологии: S1 – сферической формы, S2 – кубической формы, S3 – продолговатой формы; XRD рентгенограммы; магнитные петли гистерезиса синтезированных образцов МНЧ разной морфологии.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 2 Зависимость температуры нагрева водного раствора МНЧ разной морфологии (сферические S1, кубические S2, продолговатые S3) в концентрации 15 мг/мл от времени приложения переменного магнитного поля (218 кГц, 20 мТл).

На рисунке 1 представлены изображения электронного микроскопа синтезированных образцов МНЧ разной морфологии. С помощью рентгеновской дифракции (XRD) была определена структура и размеры кристаллитов синтезированных МНЧ. По данным рентгеновской дифракции все МНЧ имеют структуру магнетита (Fe₃O₄).

В таблице 1 представлены средние размеры кристаллитов наночастиц магнетита по данным TEM, XRD, и гидродинамические размеры по данным DLS. На рисунке 1 также представлены магнитные петли гистерезиса синтезированных образцов МНЧ. По эти данным были определены параметры намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силы H_c. Результаты представлены в таблице 2.

На рисунке 2 представлены зависимости температуры нагрева водного раствора МНЧ разной морфологии (сферические S1, кубические S2, продолговатые S3) в концентрации 15 мг/мл в течение 20 минут приложения переменного магнитного поля (218,9 кГц, 20 мТл). Из полученных данных рассчитаны гипертермические характеристики, которые представлены в таблице 2.

Таблица 1. Результаты анализа XRD профилей и ТЕМ фотографий МНЧ разной морфологии (сферические S1, кубические S2, продолговатые S3)

Образец	Химический	Морфология	Размер	Размер	Гидродинамический
	состав,	наночастиц	наночастиц по	наночастиц по	радиус наночастиц по DLS,
	структура		XRD, нм	ТЕМ, нм	НМ
S1	Fe ₃ O₄	Сферическая	18,5	19,0	113,9 ± 57,4
S2	Fe ₃ O ₄	Кубическая	28,3	35,4	273 ± 176,4
S3	Fe ₃ O ₄	Продолговатая	24,7	5 x 40	222,2 ± 151,5

Таблица 2. Магнитные и гипертермические характеристики МНЧ разной морфологии (сферические S1, кубические S2, продолговатые S3)

Образец	Намагниченность	Коэрцитивная сила,	SAR, W/g	ILP, nHm ² /kg
	насыщения, emu/g	Oe		
S1	52,5	7,2	10,87	0,125
S2	82,7	52,6	15,25	0,175
S3	68,4	42,5	12,63	0,145

В данной работе были синтезированы МНЧ магнетита (Fe₃O₄) разной морфологии (сферической, кубической и продолговатой формы) с использованием сольвотермального синтеза. Также были определены физико-химические характеристики МНЧ (структура, морфология наночастиц, размеры магнитного ядра, гидродинамические размеры, распределение по размерам). Определены магнитные характеристики магнитных наночастиц (намагниченность насыщения MS и коэрцитивная сила HC) и гипертермические характеристики (SAR, ILP). Выявлено, что морфология наночастиц влияет на гипертермические характеристики наночастиц одного и того же состава. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01029 мол а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Laurent S., Dutz S., Häfeli U.O., Mahmoudi M., Magnetic fluid hyperthermia: Focus on superparamagnetic iron oxide nanoparticles // Advances in Colloid and Interface Science, 2011, V. 166. P. 8–23.
- 2. Hedayatnasab Z., Abnisa F., Wan Daud W.M.A., Review on magnetic nanoparticles for magnetic nanofluid hyperthermia application // Materials and Design, 2017, V. 123. P. 174–196.
- 3. Das P., Colombo M., Prosperi D., Recent advances in magnetic fluid hyperthermia for cancer therapy // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2019, V. 174. P. 42–55.
- 4. Noh S., Moon S.H., Shin T.-H., Lim Y., Cheon J., Recent advances of magneto-thermal capabilities of nanoparticles: From design principles to biomedical applications // Nano Today, 2017, V. 13. P. 61–76.
- 5. Abenojar E.C., Wickramasinghe S., Bas-Concepcion J., Samia A.C.S., Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles // Progress in Natural Science: Materials International, 2016, V. 26. P. 440–448.
- 6. Roca A.G., Gutiérrez L., Gavilán H., Brollo M.E.F., Veintemillas-Verdaguer S., del Puerto Morales M., Design Strategies for Shape-Controlled Magnetic Iron Oxide Nanoparticles // Advanced Drug Delivery Reviews, 2018, V. 138. P. 68–104.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТОНКОЙ С-АU ПЛЕНКИ SIMULATION OF THE STRUCTURE OF A THIN C-AU FILM

Бухаров Д. Н., Лелекова А.Ф., Самышкин В.Д., Кучерик А.О., Аракелян С.М., Назаренко Б.С. Bukharov D.N., Lelekova A.F., Samyshkin V.D., Kucherik A.O., Arakelyan S.M., Nazarenko B.S. *Россия, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых*, *e-mail buharovdn@gmail.com, lelekova@vlsu.ru, samishkin@vlsu.ru, kucherik@vlsu.ru, arak@vlsu.ru, nazarenko@vlsu.ru*

Особый интерес в сфере создания инновационных гибких прозрачных материалов на основе ультратонких нанопленок металлов представляют металлоуглеродные материалы на основе карбина [1], в которых одномерная конфигурация углеродных цепей позволяет внедрить в основную матрицу объекты произвольных размеров и формы, в особенности наночастицы различных металлов.

В данной работе представлены результаты экспериментов по получению ультратонких островковых пленок, состоящих из комплекса золота и карбина (C-Au), осажденого на алюминиевую (AI) подложку через распыления исходной коллоидной системы из аморфных наночастиц шунгита и золота с диаметром 10нм [2] в атмосферном воздухе.

Исследования АСМ и ТЕМ изображений полученных структур (рис 1) позволили сделать заключение об образовании ультратонкой пленки фрактальной структуры, обладающей фоточувствительностью, состоящей из отдельных золотых островков средним диаметром 30 нм, соединенных случайным массивом карбиновых мостиков в форме полиина средней длиной 5 нм [3].



Рис.1. ТЕМ изображение пленки С-Аи

Для оценки фрактальных свойств полученных структур было проведено выделение островков и мостиков, а так же рассчитаны их фрактальные размерности в рамках метода boxcounting [4], которые составили D_{isl}=1.725 и D_{brid}=1.55 соответственно.

В связи с дендритным [5] характером золотых островков и фрактальной броуновской структурой карбиновых мостиков в полученных пленках для моделирования их структуры применялся подход фрактальной геометрии.

В соответствии со структурой, фрактальной размерностью и условиями эксперимента в качестве модели островка выбирался DLA фрактал [6] в рамках окрестности фон Неймана порядка 1. Основным параметром, характеризующим динамику формирования остравка, являлась вероятность прилипания sc из (0; 1]: sc=1 — при максимальной температуре коллоида в начале процесса осаждения (t≤1000*s временных шагов, s — величина стороны расчетной области), а sc=0.01 — при минимальной в конце процесса. При t≥ 1000*s она уменьшалась на 0.1 через каждую 1000 временных шагов, причем минимальное значение вероятности прилипания достигало 0.01.

Модель массива карбиновых мостиков была представлена в приближении фрактального броуновского движения [7] и реализована механизмом случайных блужданий между сформированными островками.

На рис. 2 представлены результаты моделирования островковой пленки C-Au, для квадратной расчетной области размером 100 отн. ед. Островки из золота представлялись как DLA фракталы (рис 26), а структура карбиновых мостиков в — в приближении фрактального броуновского движения. Система островков была сгенерирована для 5 затравочных агрегатов, величиной 1 отн. ед, расположенных в расчетной области случайно (рис 2а). Указанные величины гарантировали фрактальную размерность D = 1.729. Структура карбиновых мостиков была построена с учетом коэффициента диффузии равного 0.25, для которой фрактальная размерность составила величину 1.583. На рис. 2в представлены относительные длины путей L(N) для N=[1; 10] случайных блужданий которые формировали карбиновые мостики.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.2. Модельное изображение островковой С-Аи пленки при s=100 отн.ед.:распределение затравочных частиц (а), пленка после 1376656 временных шагов из 4000 частиц(б), относительные длины мостиков(в)

Переход от относительных единиц к абсолютным, через указание абсолютной величины ячейки в 5 нм, позволил рассчитать размеры смоделированных структур. Так расчетные длины карбиновых мостиков находятся в пределах от 1 нм до 8.95 нм, и в среднем их размер составляет 4.975 нм. Расчетные диаметры для хорошо сформированных частей островков лежат в пределах от 20 нм до 50 нм, а средний их размер составляет 35 нм. Проведенные расчеты достаточно верно отражают результаты экспериментальных исследований. В связи с этим предложенный метод в первом приближении позволяет оценить размеры как отдельных структур там и нанопленки в целом.

Публикация подготовлена в рамках проекта РФФИ № 20-02-00515 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Кожитов Л.В., Запороцкова И.В., Козлов В.В, Перспективные наноматериалы на основе углерода// Вестник ВолГУ, 2009, том 10. № 4. С. 68-85.
- 2. Kucherik A. O., Arakelyan S. M., Garnov S. V., Kutrovskaya S. V., Nogtev D. S., Osipov A. V., Khor'kov K. S., Two-stage laser-induced synthesis of linear carbon chains//Квантовая электроника, 2016, том 46. № 7. С. 627–633.
- 3. Samyshkin, V., Lelekova, A., Osipov, A. et al, Photosensitive free-standing ultra-thin carbyne–gold films// Opt Quant Electron, 2019, том 51. № 394.С. 393-402.
- 4. Gonzato Guido, A practical implementation of the box counting algorithm//COMPUT GEOSCI., 1998, vol. 24.№1.C. 95-100.
- 5. Багмут А. Г., Электронно-микроскопическое исследование кинетики слоевой и островковой кристаллизации аморфных пленок // Поверхность. Рентгеновские, синхронные и нейтронные исследования, 2013. № 9. С. 78–86
- 6. J. Mroczka, M. Woźniak, F.R.A. Onofri, Algorithms and methods for analysis of the optical structure factor of fractal aggregates//Metrol. Meas. Syst, 2012, vol. XIX.№. 3. PP. 459-470.

7. Никулин Е.А., Компьютерное исследование броуновского движения на основе статистического и фрактального анализа// Труды НГТУим. Р.Е. Алексеева, 2019, том 124.№1. С. 45-51.

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА СТОЙКОСТЬ К ГИДРОЛИЗУ ПЛЕНОК ТЕРМОСТОЙКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ ПОЛИИМИДОВ

INFLUENCE OF CARBON NANOPARTICLES ON HYDROLYTIC STABILITY OF HEAT-RESISTANT AROMATIC POLYIMIDES

Быкова Е.Н., Гофман И.В., Власова Е.Н., Иванькова Е.М. Bykova E.N., Gofman I.V., Vlasova E.N., Ivan'kova E.M.

Россия, Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук, bykova.elena.n@gmail.com

Проведено комплексное исследование гидролитической стабильности пленок перспективных ароматических полиимидов (ПИ) и нанокомпозитов на их основе, предназначенных для работы в экстремальных условиях эксплуатации.

Целью работы являлось получение систематической информации о влиянии углеродных наночастиц различного типа, вводимых в ПИ различной химической структуры, на устойчивость полученных пленочных материалов к длительному действию активных гидролизующих сред.

В качестве объектов исследования были выбраны поли-4,4'-оксидифениленпиромеллитимид и ПИ на основе диамина — 4,4'-бис-(4"-аминофенокси) дифенилсульфона и диангидрида — 1,3-бис(3,4дикарбоксифенокси)бензола. Для получения нанокомпозитных пленочных материалов на основе ПИ в растворы форполимеров были введены различные углеродные наночастицы - наноконусы/диски и нановолокна. Гидролиз пленок проводили в концентрированном (30 %) водном растворе щелочи NaOH при температурах T = 20, 40, 50 и 60 °C.

Гидролитическую стабильность оценивали по изменению механических и термических характеристик исследуемых пленок ПИ и нанокомпозитов на их основе при длительном воздействие гидролитически активной среды (щелочной раствор). Константы скорости и энергии активации гидролитической деструкции пленок определяли по изменению прочности на разрыв в зависимости от длительности гидролиза. С помощью ИКспектроскопии проводили оценку концентрации функциональных групп, характеризующих разные стадии гидролиза ненаполненных пленок.

Результаты исследования показали, что гидролитическая стабильность исследованных полимерных материалов и нанокомпозитов на их основе в значительной степени определяется плотностью молекулярной упаковки. Введение наночастиц в исследуемые полимеры может приводить к увеличению в материале концентрации избыточного свободного объема, локализованного на границах «полимер-наполнитель», что приводит к снижению гидролитической стабильности нанокомпозитной пленки по сравнению с пленкой исходного ПИ. Об этом факте свидетельствует снижение энергии активации процессов гидролитической деструкции и результаты денситометрических исследований нанокомпозитных пленок, которые демонстрируют наличие пор на межфазовых границах «полимер-наночастица».

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 18-13-00305).

ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ЭЛЕКТРОННУЮ И ПРОТОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ПЛЕНОК ОКСИДА ГРАФЕНА

EXTERNAL ELECTRIC FIELD EFFECT ON ELECTRON AND PROTON CONDUCTIVITY OF GRAPHENE OXIDE FILMS

Васильев В.П., Денисов Н.Н. Vasiliev V.P., Denisov N.N.

Россия, Институт проблем химической физики PAH, vpvasiliev@mail.ru

В основополагающей работе А.К. Гейма, К.С. Новоселова и сотр. [1] детально исследован и реализован полевой эффект (FE) в транзисторах с малой толщиной двумерного углеродного канала вплоть до монослоя, осажденного на окисленную поверхность монокристаллической пластинки кремния. Это исследование вызвала широкий интерес к углеродным объектам графенового типа [2–4]. Исследования FE-транзисторов на основе графена и окисленного кремния приведены в работах [5–7]. В работе [5] исследована подвижность носителей заряда в широком диапазоне температур. В работе [6] наблюдали смещение дираковской точки при обработке поверхности графена пучком электронов с энергией 30 кэВ. В работе [7] в FE-транзисторах использовали модифицированный графен (гетероструктуры), что позволило напряжением на затворе изменять ток на 4-5 порядков. В работе [8] в качестве изолирующего слоя в FE-транзисторе также рассмотрено в работе [9]: на слое ОГ водородной плазмой создавался проводящий графеновый слой, а ОГ служил изолирующим слоем на затворе. ОГ использовался также в качестве изолирующего слоя в транзисторе, нанесенном на гибкий пластик, в котором в качестве активного слоя и электродов использовался графен [10].

В сухой атмосфере (RH < 7%) ОГ является изолятором с проводимостью σ < 10⁻⁷ S/cm, а во влажной атмосфере он демонстрирует протонную проводимость [11,12]. При частичном восстановлении, например, химически (в парах гидразина), термически (нагрев при T > 130 °C) или облучением УФ-светом восстановленный ОГ (вОГ) становится проводником с электронно-дырочной проводимостью. Влияние таких свойств ОГ на характеристики электронных устройств в литературе практически не исследовалось. В настоящей работе в модели полевого транзистора было изучено влияние поперечного электрического поля на протонную и электронно-дырочнию ОГ и вОГ.

Получение ОГ и экспериментальные приемы подробно описаны в [11]. Пленки наносили на пластинки SiO₂/Si. Толщина пленки ОГ составляла около 1 μ m, использовались ячейки с Au-электродами, расстояние между электродами составляло 2 mm, толщина оксидного слоя SiO₂ составляла 0.1 μ m. Воль-амперные характеристики измеряли на потенциостате P-20X. Пример микрофотографии пленки ОГ приведен на рис. 1.

В сухой атмосфере при напряжении исток-сток V_{sd} = 1 V ток отсутствует (I < 1 nA) даже при подаче на затвор напряжения V_g от —12 до +12 V. Во влажной атмосфере (RH 75%) в образце появляется ток обусловленный протонной проводимостью. Токовые характеристики протонной проводимости транзистора на основе невосстановленного ОГ приведены на рис. 2. Примерно через минуту ток достигает насыщения, и тогда на затвор подается ступенчатое положительное напряжение. При этом ток транзистора начинает уменьшаться и даже меняет знак при достижении $V_g = 6$ V.

Дальнейшая подача отрицательного напряжения существенно увеличивает ток. Как видно из рис. 2, при каждом переключении напряжения на затворе возникают токовые пики с постепенным снижением тока до некоторого стационарного значения. Такое явление обусловлено поляризационными свойствами молекул воды и заряженных фрагментов на плоскости нанолистов ОГ.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 1 Микрофотография поперечного сечения пленки ОГ(ZEISS LEO SUPRA 25).



Рис. 2 Протонная проводимость. Токовые характеристики транзистора во влажной атмосфере (RH 75%). Напряжение на затворе V_a изменяется ступенчато в диапазоне 0 - (+12 V) - 0 - (—12V) - 0, ступень 1.5 V. V_{sd} = 1 V.

Частичное восстановление ОГ приводит к появлению электронно-дырочной проводимости (рис. 3), а характер проводимости (электронной или дырочной) определяется знаком напряжения смещения. Начальный ток $I_0 \approx 120$ nA, и этот ток зависит от степени восстановления ОГ. Полевой эффект в этом случае существенно меняет вид. При подаче положительного напряжения на затвор наблюдается увеличение тока транзистора (левый пик на рис. 3), что соответствует электронной проводимости в слое ОГ. Эти токи на три порядка превосходят токи протонной проводимости (рис. 2). При отрицательном смещении (правый пик на рис. 3) дырочный ток примерно вдвое слабее электронного, и это можно объяснить различием величин дрейфовой подвижности электронов и дырок.



Рис. 3 Электронно-дырочная проводимость. Токовые характеристики транзистора в сухой атмосфере (RH < 7%) после частичного восстановления пленки ОГ в парах гидразина. Условия измерения те же, что и на рис. 3. I₀ ≈ 120 пА.

На рис. 4 приведены линейные анаморфозы зависимостей, представленных на рис. 2 и 3. Следует обратить внимание на качественное и количественное отличие полевого эффекта при протонной и электронно-дырочной проводимостях. Во-первых, наблюдается инверсия зависимости тока от знака напряжения на затворе: отрицательное напряжение существенно увеличивает ток при протонной проводимости, а положительное смещение увеличивает электронную проводимость. Во-вторых, при электронной проводимости существенно увеличивается ток при тех же напряжениях на затворе по сравнению с протонной проводимостью — этот эффект можно объяснить различной подвижностью зарядов (электронов, дырок и протонов) в разных случаях. Из рис. 4 (кривая 2) видно, что токи протонной проводимости при положительных смещениях остаются практически неизменными и не представляют интереса. Левая ветвь этого рисунка (отрицательное смещение) позволила оценить концентрацию протонов проводимости при разных смещениях. В нашем случае величина дрейфовой подвижности протонов принята равной величине, полученной в работе [13] для льда при температуре —5°C: μ_{p} = $6.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 N \times \text{s}$. В таком случае концентрация протонов при нулевом смещении $n_0 = 0.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, а при $V_0 = 0.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, в при $V_0 = 0.4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. -12 V *n*_o = 4.4×10¹⁷ сm⁻³, т. е. концентрация протонов при этом смещении увеличивается на порядок. Анализ рис. 4 (кривая 1) при электронно-дырочной проводимости позволяет получить значения дрейфовой подвижности электронов и дырок при различных V_{q_i} исходя из общего соотношения $\sigma = ne\mu$ и с учетом того, что $V_{sd} = 1$ V. Например, при напряжении смещения $V_g = 10$ V подвижность электронов $\mu_e = 1.2 \times 10^2$ cm²/V×s, а дырочная подвижность $\mu_h = 0.6 \times 10^2 \text{ cm}^2 N \times \text{s}$, что примерно в 2 раза меньше электронной. Отметим, что в работе [14] для графенового слоя соотношение величин аналогичных подвижностей имеет обратный характер, причем сами подвижности ($\mu \approx 10^4 \text{ cm}^2 Ns$) существенно превышают наши значения. Это вполне естественно, поскольку графеновые пленки имеют гораздо более совершенную структуру по сравнению с толстыми (в десятки раз) пленками ОГ, в которых графеновые листы (восстановленные листы ОГ) расположены хаотично, а их восстановление произведено частично.



Рис. 5 Зависимость тока от напряжения на затворе V_g при протонной (1, RH = 75%) и электронно-дырочной (2, RH = 7%) проводимости транзистора на основе ОГ и вОГ.

В настоящем исследовании продемонстрировано, что полевой транзистор на основе ОГ при разной степени восстановления может проявлять как протонную, так и электронно-дырочную проводимость. В случае электронно-дырочной проводимости токи транзистора примерно на три порядка превышают токи протонной проводимости. Такие явления могут быть использованы для управления свойствами транзистора, например, в схемах датчиков и сенсоров. При этом в устройствах, в котором ОГ используется в качестве изолирующего слоя, влажность окружающей среды может существенно влиять на стабильность работы полевого транзистора.

Работа выполнена в соответствии с гос. заданием № 0089-2019-0012 с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science, 2004, V. 306, P. 666–669.
- 2. Lemme M. Current status of graphene transistors // Solid State Phenomena, 2010, V. 156-158, P. 499– 509.
- 3. Schwierz F. Graphene transistors // Nat. Nanotechnol., 2010, V. 5, P. 486–496.
- 4. Castro Neto A.H., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. The electronic properties of graphene // Rev. Mod. Phys., 2009, V. 81, P. 109–162.
- 5. Chen J.-H., Jang C., Xiao S., Ishigami M., Fuhrer M.S. Intrinsic and extrinsic performance limits of graphene devices on SiO₂ // Nat. Nanotechnol., 2008, V. 3, P. 206–209.
- 6. 6Childres I., Jauregui L.A., Foxe M., Tian J., Jalilian R., Jovanovic I., Chen Y.P. Effect of electron-beam irradiation on graphene field effect devices // Appl. Phys. Lett., 2010, V. 97, 173109(3 pp.).
- Антонова И.В., Котин И.А., Небогатикова Н.А., Принц В.Я. Самоформирующиеся латеральные гетероструктуры на основе графена с возможностью модуляции тока на 4-5 порядков // Письма в ЖТФ, 2015, Т. 41, В. 19, С. 64–72.
- 8. Eda G., Nathan A., Wöbkenberg P., Colleaux F., Ghaffarzadeh K., Anthopoulos T.D., Chhowalla M. Graphene oxide gate dielectric for graphene-based monolithic field effect transistors // Appl. Phys. Lett., 2013, V. 102, 133108(4 pp.).

- 9. Standley B., Mendez A., Schmidgall E., Bockrath M. Graphene–graphite oxide field-effect transistors // Nano Lett., 2012, V. 12, P. 1165–1169.
- 10. Lee S.-K., Jang H.Y., Jang S., Choi E., Hong B.H., Lee J., Park S., Ahn J.-H. All graphene-based thin film transistors on flexible plastic substrates // Nano Lett., 2012, V. 12, 3472(6 PP.).
- 11. Smirnov V.A., Denisov N.N., Ukshe A.E., Shul'ga Yu.M. Conductivity of graphene oxide films: dependence from solvents and photoreduction // Chem. Phys. Lett., 2013, V. 583, P. 155–159.
- 12. Smirnov V.A., Denisov N.N., Dremova N.N., Vol'fkovich Y.M., Rychagov A.Y., Sosenkin V.E., Belay .KG., Gutsev G.L., Shulga N.Yu., Shulga Y.M. A comparative analysis of graphene oxide films as proton conductors // Appl. Phys. A, 2014, V. 117, P. 1859–1863.
- 13. Kunst M., Warman J.M. Proton mobility in ice // Nature, 1980, V. 288, P. 465–467.
- 14. Fallahazad B., Lee K., Lian G., Kim S., Corbet C.M., Ferrer D.A., Colombo L., Tutuc E. Scaling of Al₂O₃ dielectric for graphene field-effect transistors // Appl. Phys. Lett., 2012, V. 100, 093112(4 pp.).

СИНТЕЗ И ЛЮМИНЕСЦЕНТЫЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННОГО ЭРБИЕМ

SYNTHESIS AND LUMINESCENT PROPERTIES OF ER-DOPED ZIRCONIUM OXIDE

Веселова В.О.¹, Юрлов И.А.², Хрущалина С.А.², Рябочкина П.А.², Егорышева А.В.¹

Veselova V.O., Yurlov I.A., Khrushchalina S.A., Ryabochkina P.A., Egorysheva A.V.

¹Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ibvarvara@yandex.ru

²Россия, Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва,

ryabochkina@mail.ru

Возникновение широкополосного "белого" излучения в наноразмерных диэлектрических материалах, легированных редкоземельными (P3) ионами, при их возбуждении интенсивным лазерным излучением - явление интересное, но недостаточно изученное [1-5]. В настоящий момент не существует единой точки зрения на природу этого явления и ответственные за него процессы. Мнения исследователей можно условно разделить на две группы. Одни считают, что наблюдаемое излучение по своей природе является тепловым [1-3]. Другие утверждают, что оно представляет собой люминесценцию и не связано с нагревом образца [4,5]. Решение данного вопроса возможно найти в результате сравнения особенностей возникновения широкополосного «белого» излучения в различных наноразмерных диэлектрических материалах с P3 ионами. Ранее нами уже были изучены нанокристаллические Y_{1-x}Er_xPO₄, Y_{(1-x}Er_xVO₄, La_{1-x}Pr_xGa_{0.5}Sb_{1.5}O₆, Y_{1-x}Er_xPO₄ и Y_{(1-x}Er_xVO₄ [1-2]. Целью настоящей работы являлось исследование закономерностей широкополосного «белого» излучения в наночастицах кубических твердых растворов ZrO₂ - х мол.%Er₂O₃ при их возбуждении лазерным излучением с λ_{exc} = 1550 нм. Для этого нами была разработана методика получения порошков ZrO₂:Er³⁺ с контролируемым размером частиц и проведено исследование спектральных и люминесцентных характеристик ZrO₂ - х мол.% Er₂O₃ (x = 5-25).

Были оптимизированы параметры синтеза ZrO₂ - х мол.%Er₂O₃ в гидротермальных условиях и показано, что кубическая фаза может быть получена при содержании Er₂O₃≥7.5 мол.% и температуре гидротермальной обработке 200°C в течение суток. Размер синтезированных частиц практически не зависел от концентрации эрбия и составлял 6-9 нм (Pиc.1a). Изотермический отжиг полученных наночастиц при 900°C в течение 6 ч. позволил незначительно увеличить их размер до 11-16 нм. Повышение температуры отжига до 1200°C позволило получить частицы 100 - 300 нм, состоящие из монокристаллических блоков размером 25-70 нм.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.1. Микрофотографии частиц ZrO₂-х мол.% Er₂O₃ (x = 5, 10, 15, 25) после отжига при 1200°С.

Были изучены люминесцентные характеристики полученных порошков при их возбуждении на уровень ⁴I_{13/2} ионов Er³⁺ излучением с λ_{ехс}. = 1550 нм с различными значениями плотности мощности J. На Рис.2 представлены спектры излучения образцов при их возбуждении излучением с J = 0.89 кВт/см² (для наглядности спектры приведены без корректировки на спектральную чувствительность установки). При данных условиях возбуждения для порошков с концентрацией эрбия 5 и 10% наблюдалась характерная апконверсионная люминесценция ионов Er³⁺, а при концентрации эрбия 15 и 25% возникало широкополосное излучение. При увеличении плотности возбуждения указанное излучение наблюдалось во всех образцах, при этом оценочные значения его цветовой температуры соответствовали диапазону 2200-2720 К.



Рис.2. Спектр излучения ZrO₂-х мол.% Er₂O₃ (x = 5, 10, 15, 25), $\lambda_{exc.}$ = 1550 нм, J = 0.89 кВт/см² (б).

Сравнительный анализ характеристик излучения, возникающего в ZrO₂-х мол.% Er₂O₃ (x = 5, 10, 15, 25), показал, что оно аналогично излучению других оксидных наноматериалов при их возбуждении излучением $\lambda_{\text{ехс.}}$ = 1550 нм и является тепловым. Полученные экспериментальные результаты также позволили сделать вывод о значительном влиянии структурных дефектов материала на характеристики указанного излучения. В случае системы ZrO₂-M₂O₃ такими дефектами являются кислородные вакансии, вызванные гетеровалентным замещением ионов Zr⁴⁺ ионами Er³⁺.

Исследования проведены при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-32-90135).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Khrushchalina S. A. et al., Broadband white radiation in Yb ³⁺-and Er ³⁺-doped nanocrystalline powders of yttrium orthophosphates irradiated by 972-nm laser radiation // JETP letters, 2016, T. 103. №. 5. C. 302-308.
- Khrushchalina S. A. et al., Broadband emission from Er-contained yttrium orthophosphate and orthovanadate nanopowders excited by near infrared radiation // Journal of Luminescence, 2019, T. 205. C. 560-567.
- 3. Redmond S. M., Rand S. C., Oliveira S. L. Bistable emission of a black-body radiator // Applied Physics Letters, 2004, T. 85. №. 23. C. 5517-5519.
- 4. Marciniak L. et al. Temperature of broadband anti-Stokes white emission in LiYbP₄O₁₂: Er nanocrystals // Applied Physics Letters, 2014, T. 105. №. 17. C. 173113.
- 5. Strek W. et al. White emission of lithium ytterbium tetraphosphate nanocrystals // Optics Express, 2011, T. 19. №. 15. C. 14083-14092.

ПОЛУЧЕНИЕ МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЕВЫХ СМЕШАНЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НЕТЕМПЛАТНЫМ МЕТОДОМ

SYNTHESIS OF MICRO-MESOPOROUS CERIA-ZIRCONIA MIXED OXIDE MATERIALS BY TEMPLATE-FREE METHOD

Виканова К.В.¹, Редина Е.А., Капустин Г.И, Ниссенбаум В.Д., Мишин И.В.

Vikanova K.V., Redina E.A., Kapustin G.I., Nissenbaum V.D., Mishin I.V.

¹ Россия, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, ks.vikanova@gmail.com

Церий-циркониевые смешанные оксиды находят свое применение в большом количестве областей науки и промышленности. Подобные материалы используются в системах хранения водорода[1], в качестве оксидных топливных ячеек [2], а также в качестве носителей для катализаторов[3]. Последнее обусловлено уникальной способностью ионов церия подвергаться обратимому оксилительно-восстановительному циклу, в процессе которого возможно формирование оксида состава CeO₂ – CeO_{2-x} [4]. Присутствие ионов циркония может повышать окислительно-восстановительные свойства оксида церия, а также способствовать улучшению взаимодействия оксидной подложки с нанесенным металлом.

При этом, синтез церий-циркониевых материалов с высокой удельной поверхностью является сложной задачей для исследователей, поскольку оксид церия не отличается высокой термостабильностью и его частицы легко спекаются в процессе прокаливания. Большое число работ посвящено введению на стадии синтеза подобных оксидов различных темплатов и органических каркасов для получения развитой удельной поверхности и пористой структуры, однако недостатками такого метода являются сложность и многостадийность, а также последующая необходимость удаления остатков воспомогательных соединений.

Настоящая работа посвящена получению смешаных церий-циркониевых оксидов, обладающих пористой структурой и высокой удельной поверхностью, в одну стадию и без использования темплатов [5].

В основе метода лежит техника соосаждения прекурсоров металлов в присутствии мочевины. Согласно данной методике (рис. 1) были приготовлены церий-циркониевые материалы с соотношением Ce:Zr=4:1 (CZ-DPU).



Рис. 1 Упрощенная схема приготовления смешаных церий-цирконий оксидных материалов соосаждением в присутствии мочевины

Для определения режима температурной обработки было выполнено ТГ-ДТА исследование образца. На кривой ТГ видно, что основная потеря веса происходит в диапазоне температур до 150 ° С, и это, вероятно, связано с удалением физически адсорбированной воды (рис.2а). Потеря массы в диапазоне температур от 180 до 650 °C составила всего 5% для образца CZ-DPU, что можно объяснить дальнейшим удалением воды из пор, в частности из микропор. Поскольку на кривых не наблюдалось пиков, сопровождаемых каким-либо тепловым эффектом, оказалось, что температурная обработка не сопровождается процессом разложения или фазовым переходом. Поэтому, для предотвращения спекания частиц, что приведет к уменьшению удельной поверхности, сушку этого образца проводили при 150 ° С в течение 12 часов для удаления воды без последующего прокаливания.



Рис. 2 а — ТГ-ДТА кривые носителя CZ-DPU; б - Диаграмма РФА носителя CZ-DPU

Фазовый состав полученного порошка был определен при помощи рентгенофазового анализа (рис. 26). На дифрактограмме образца CZ-DPU видны пики, совпадающие со стандартными положениями рефлексов чистого кубического оксида церия (ICCD № 43-1002).

В связи с этим можно сделать следующие выводы. Полученный носитель состоит из отдельных фаз оксида церия и оксида циркония, при этом фаза оксида церия отчетливо видна на РФА диаграмме, в то время как фаза оксида циркония рентгеноаморфна, вероятно, ввиду его низкого содержания в образце. Также важно отметить, что оксидная фаза была получена уже в ходе приготовления, поскольку конечный порошок не был подвергнут высокотемпературной обработке, а лишь сушке при температуре 150 °C. Ранее этот эффект был отмечен при нанесении фазы CuO на подложку TiO₂ при помощи гидролиза мочевины [6], однако во всех опубликованных ранее данных о получении систем CeO₂-ZrO₂ этим способом образование оксидной фазы отмечалось лишь после прокаливания [7,8]. Таким образом, согласно методу соосаждения прекурсоров в присутствии мочевины возможно получение оксидной фазы смешаных систем CeO₂-ZrO₂ в одну стадию «сразу из колбы», без необходимости дальнейшего прокаливания.

Как было отмечено ранее, церий-содержащие материалы, получаемые без использования темплатов, зачастую не обладают развитой удельной поверхностью. Значения удельной площади поверхности, полученные методом БЭТ, а также объем пор и распределение пор по размерам, представлены в таблице 1. Полученный образец обладает высокой удельной поверхностью, а также системой микро- и мезопор.

S _{БЭТ} (м²/г)	Диаметр пор, нм	Объем микропор, см³/г	Объем мезопор, см ³ /г	Общий объем пор, см³/г
236	0.8-4.3	0.049	0.087	0.133

Таблица 1. Текстурные характеристики носителя CZ-DPU

На базе полученного носителя были синтезированы катализаторы с содержанием платины 1% и испытаны в реакциях селективного жидкофазного гидрирования карбонильных субстратов при комнатной температуре и атмосферном давлении (таблица 2). Как видно из таблицы, во всех случаях была достинута высокая конверсия реагентов (более 85%), а также высокая селективность, что говорит о том, что полученные катализаторы способны восстанавливать карбонильную связь, не затрагивая другие функциональные группы, такие как двойная C=C связь или ароматическое кольцо.

Таблица 2. Результаты каталитических испытаний образца 1%Pt/CZ-DPU

Nº	Субстрат	Продукт	Время реакции, мин	Конверсия, %	Селективность, %
1	0	ОН	120	89	100
2ª			120	89	81
3 ^{a,б}		OH	120	4	80
4 ^{с,д}		ОН	60	86	50

Условия реакций: T = 20 °C, P = 1 атм, C_{субстр}=0.3 М, м_{кат}=50 мг, 2 часа; а — 30 мкл NaOH добавлено в реакционную смесь, б — испытания носителя CZ-DPU, с - 10 мкл NaOH добавлено в реакционную смесь, д — м_{кат}=25 мг

Работа поддержана грантом Президента РФ МК-3811.2019.3.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Jampa, S.; Jamieson, A.M.; Chaisuwan, T.; Luengnaruemitchai, A.; Wongkasemjit, S. Achievement of hydrogen production from autothermal steam reforming of methanol over Cu-loaded mesoporous CeO2 and Cu-loaded mesoporous CeO2–ZrO2 catalysts. Int. J. Hydrogen Energy 2017, 42, 15073–15084.
- 2. Teng, M.; Luo, L.; Yang, X. Synthesis of mesoporous Ce1-xZrxO2 (x = 0.2-0.5) and catalytic properties of CuO based catalysts. Microporous Mesoporous Mater. 2009, 119, 158–164.
- 3. Redina, E.A.; Vikanova, K. V.; Kapustin, G.I.; Mishin, I. V.; Tkachenko, O.P.; Kustov, L.M. Selective Room-Temperature Hydrogenation of Carbonyl Compounds under Atmospheric Pressure over Platinum

Nanoparticles Supported on Ceria-Zirconia Mixed Oxide. European J. Org. Chem. 2019, 2019, 4159–4170.

- 4. Aneggi, E.; Boaro, M.; De Leitenburg, C.; Dolcetti, G.; Trovarelli, A. Insights into the redox properties of ceria-based oxides and their implications in catalysis. J. Alloys Compd. 2006, 408–412, 1096–1102.
- Vikanova, K.; Redina, E.; Kapustin, G.; Nissenbaum, V.; Mishin, I.; Kostyukhin, E.; Kustov, L. Template-free one-step synthesis of micro-mesoporous CeO2–ZrO2 mixed oxides with a high surface area for selective hydrogenation. Ceram. Int. 2020, 46, 13980–13988.
- 6. Wang, Z.; Brouri, D.; Casale, S.; Delannoy, L.; Louis, C. Exploration of the preparation of Cu/TiO2 catalysts by deposition—precipitation with urea for selective hydrogenation of unsaturated hydrocarbons. J. Catal. 2016, 340, 95–106.
- 7. Benito, P.; Herrero, M.; Barriga, C.; Labajos, F.M.; Rives, V. Microwave-assisted homogeneous precipitation of hydrotalcites by urea hydrolysis. Inorg. Chem. 2008, 47, 5453–5463.
- 8. Zhang, X.; Wang, Q.; Zhang, J.; Wang, J.; Guo, M.; Chen, S.; Li, C.; Hu, C.; Xie, Y. One step hydrothermal synthesis of CeO2-ZrO2 nanocomposites and investigation of the morphological evolution. RSC Adv. 2015, 5, 89976–89984.

КАВИТАЦИОННЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОФОРМ УГЛЕРОДА С КОНТРОЛЕМ СТРУКТУРЫ CAVITATION METHOD FOR SYNTHESIS OF CARBON NANOFORMS WITH STRUCTURE CONTROL

Воропаев С.А.¹, Днестровский А.Ю.¹, Душенко Н.В.¹ Voropaev S.A., Dnestrovsky A.Yu., Dushenko N.V. ¹Россия, ГЕОХИ РАН, voropaev@geokhi.ru

Нахождение различных форм углерода в магматических породах и включениях основных породообразующих минералах предоставляет важную информацию об условиях среды их формирования и процессах генезиса. Разнообразные механизмы концентрации углерода, возникающие при движении магматических флюидов, в процессах разгрузки и/или термического преобразования первичного органического вещества до конца не изучены и не поняты. Ключи к пониманию условий формирования наноформ углерода, служащих зародышами новой кристаллической фазы, может предоставить анализ его изотопного состава. Для этого был проведен ряда экспериментальных и теоретических исследований по выявлению фундаментальных особенностей изотопных эффектов, возникающих при дегазации базальтовой магмы и формированию при этом скоплений углерода различной кристаллической структуры. Основное внимание было уделено стабильным изотопам углерода ¹²С и ¹³С, а также флюидомобильным стабильным изотопам бора и лития. Проведена полевая экспедиция по маршруту вулканы Ключевская Сопка-Безымянный-Толбачик, собраны образцы пузыристой базальтовой лавы со следами сильной дегазации.

На разработанной в ГЕОХИ РАН лабораторной установке был произведен кавитационный синтез наноформ углерода как из чистых углеводородов (бензол, толуол), так из водных растворов различных углеродсодержащих соединений (изопропиловый спирт, ацетонитрил). Методом электронной дифракции показано наличие углеродных наночастиц, в том числе алмазных частиц размером от 5 до 30 нм. В ходе эксперментов было обнаружено интересное явление: зависимость образования наноалмаза от возникновения ударной волны (УВ) при коллапсе кавитационного пузырька [1]. В случае отстутствия условий формирования УВ (недостаточность концентрации углерод-содержащего соединения, слабый перепад внешнего давления) вместо наноалмаза происходил синтез менее компактных наноформ углерода — с решеткой графита или FCC (ГЦК) структурой. Результаты кристаллографического анализа для чистого толуола и толуола с добавкой диметилсилациклогексана (ДСМЦ) приведены в таблице 1.

Номер линии и плоскость (hkl)		Кавитационный алмаз, толуол- Si, A	Кавитационный алмаз, толуол, А	ГЦК решетка алмаз, А
1	111	2.06	2.06	2.06
2	200*	1.78	1.85	-
3	220	1.26	1.26	1.261
4	311	1.076	1.076	1.0754
5	331	-	0.814	0.8182

Таблица 1. Межплоскостные расстояния по результатам обработки электронограмм. Нормировка к плоскости 111

Обращает на себя запрещенная для решетки алмаза линия 2 от плоскости 200, присутсвующая у всех кавитационных наноалмазов. Это характерный след FCC-оболочки, окружающей алмазное ядро. Ранее, данная ГЦК форма углерода была экспериментально изучена проф. Коняшиным И.Ю. с сотрудниками [2] и интересна тем, что не может быть объяснена смешением трех известных гибридизаций электронных оболочек углерода — sp1, sp2 и sp3.

Физико-химические процессы, происходящие в кавитационном пузырьке на последней стадии его сжатия весьма схожи с процессами, происходящими во взрывной камере при промышленном детонационном синтезе. Достигаемые при этом давление и температура обеспечивают термодинамическую стабильность и синтез наноалмаза из возникающей газообразной смеси кластеров углерода и водорода, что подтверждено пионерскими работами академика Галимова Э.М. [3-4]. Контролируемое добавление легирующих присадок, изменение условий сжатия кавитационных пузырьков позволили бы управлять процессом синтеза наноалмазов со встроенными кластерами функциональных примесей, что явилось бы важным шагом в развитии современных высокотехнологичных приложений.

Данная работа выполнена в продолжение экспериментов по кавитационному синтезу углеродных наноструктур [5-7]. Детальная схема экспериментальной установки для воспроизведения гидродинамической кавитации приведена в [8]. При быстром движении углерод-содержащего раствора по профилированному каналу в виде сопла Вентури, в жидкости формируются кавитационные полости, которые затем сжимаются резким скачком внешнего давления. В результате ряда быстропротекающих физико-химических процессов испарения, нагрева и термической диссоциации паров, в полости синтезируется твердая углеродная фаза, которая затем подвергается специальной химической обработке.

Ниже представлены снимки структур исследуемых наноформ углерода, полученные методом электронной дифракции и микроскопии в ИФТТ РАН, Черноголовка.



Рис. 1. Внешний вид (а) и электронная дифрактограмма (б) кавитационных наноалмазов, допированных кремнием

Преимуществом кавитационного синтеза наноформ углерода является возможность широкой вариации управления ходом процессов. Изменение состава и концентрации углеродсодержащего раствора влияют на условия возникновения УВ внутри пузырька, определяя тем самым ряд графит — FCC-углерод — алмаз. Наличие цикла и дополнительных метильных групп в молекуле углеводорода позволяет обеспечить большие по размеру структурные элементы алмазной кристаллической решетки и, тем самым, другие (большие) размеры синтезируемых кластеров. Недавние находки микроалмазов при трещинном извержении вулкана Толбчик [9] позволяют предположить, что при быстром движении магматического потока, содержащего газовый флюид, создаются условия для кавитационного синтеза. Тем самым вулканы зон субдукции выступают в роли фабрик планетарного масштаба для производства природных наночастиц углерода и металлов: их роль в этом качестве в глобальных геохимических циклах еще предстоит оценить по достоинству.

Работа поддержана грантом РФФИ 19-05-00554 А «Изучение изотопного состава углерода включений в магматических породах и минералах». Также, авторы выражают благодарность за помощь в проведении электронной дифракции проф. А.С. Аронину, ИФТТ РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. A.Yu. Dnestrovskij, S.A. Voropaev, N.V. Dushenko, S.G. Naimushin, and Academician E.M. Galimov, Conditions of the Formation of a Shock Wave under Cavitation in Hydrocarbon Solutions // Doklady Physics, 2020, vol. 65, No. 1, pp. 18–21.
- 2. Гусева М.Б., Бабаев В.Г., Коняшин И.Ю. и др., Новая фаза углерода с ГЦК-структурой // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, 2004, № 3, с. 28-35.
- 3. Galimov E.M., Conditions of Cavitation, occurring in a fast-moving Magmatic Melt // Nature, 1973, vol. 243, pp. 389-391.
- 4. Галимов Е.М.,, Кудин А.М.,, Скоробогатский В.Н. и др., Подтверждение возможности синтеза алмаза при кавитации в бензоле // ДАН, 2004, том 49, с. 150-154.
- 5. Воропаев С.А., Днестровский А.Ю., Галимов Э.М. и др., Экспериментальное подтверждение синтеза алмаза при кавитации в толуоле // ДАН, 2011, том 440, с. 326-330.
- 6. Воропаев С.А., Шкинев В.М., Галимов Э.М. и др., Экспериментальное изучение процессов образования наноалмазов и фуллеренов при кавитации в смеси этанол-анилин // ДАН, 2014, том 469, № 2, с. 162-166.
- 7. Воропаев С.А., Шкинев В.М., Галимов Э.М и др., Фотолюминесценция легированных азотом наноалмазов кавитационного синтеза // ДАН, 2014, том 459, № 66 с. 685-690.
- 8. Душенко Н.В., Севастьянов В.С., Галимов Э.М. и др., Кавитационный синтез наноформ углерода гидроударом // Известия ВУЗОВ. Серия Химия и Химическая Технология, 2016, том 9, № 9, с. 80-85.
- 9. E.M. Galimov, F.V. Kaminsky, S.N. Shilobreeva et al., Enigmatic diamonds from the Tolbachik volcano, Kamchatka // American Mineralogist, 2020, vol. 105, pp. 498–509.

СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК, ВЫРАЩЕННЫХ СVD МЕТОДОМ, В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ИХ СИНТЕЗА

CVD POLYCRYSTALLINE DIAMOND FILMS PROPERTIES ON THEIR SYNTHESIS CONDITIONS

Высотина Е.А.^{1,2}, Казаков В.А.¹, Сигалаев С.К.¹ Vysotina E.A.^{1,2}, Kazakov V.A.³, Sigalaev S.K.¹ ¹ Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», evysotina@gmail.com ² Россия, НИТУ «МИСиС», evysotina@gmail.com ³ Россия, Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова, cossac@mail.ru

CVD-процесс основан на разложении углеводородов (чаще всего метана) в смеси с водородом и последующем осаждении алмаза на нагретую подложку. Рабочая смесь диссоциирует в вакуумной камере под действием электрического разряда, CBЧ-плазмы или лазерного излучения. Возможна также диссоциация на горячей нити или в пламени газовой горелки (в этом случае используют смесь ацетилен-кислород). Продукты разложения (углеводородные радикалы и атомарный водород) диффундируют к подложке, нагретой до температуры 700–1000°С, на которую и осаждается алмаз [1]. При этом преимущественная кристаллическая ориентация и качество алмазной поликристаллической пленки (АПП) зависит как от метода синтеза так и от условий роста. Так в зависимости от процентного содержания метана в плазме во время роста, получаемые АПП можно разделить по оптическим свойствам на 3 типа: «белый алмаз» (содержание метана 0,5÷1,5%), «серый алмаз» (содержание метана 1,5÷5%), «черный алмаз» (содержание метана от 5% и выше – обычно выращивается с добавлением кислорода для улучшения травления *sp*²-фазы).

Алмазные поликристаллические пленки получали CVD-методом в CBЧ-плазме на-установке «УПСА-100». Рост пленок проводили при следующих параметрах: давление в камере 60 тор, CBЧ-мощность на частоте 2,4 ГГц 3,8 кВт, температура подложки, определяемая пирометром, порядка 600-900 °С. содержание метана варьировалась от 1 до 7%. Выращивание АПП проводилось на кремниевой подложке, «засеянной» наночастицами алмаза из спиртового раствора с использованием ультразвуковой ванны.

Поверхностная морфология пленки, полученная в процессе ее CVD-роста, сильно зависит от газового соотношения компонентов газовой смеси и температуры подложки [2]. При низком содержании метана CH₄ («белый» и «серый» алмаз) получается микрокристаллическая пленка, поверхность которой содержит преимущественно кристаллиты октаэдрической формы (111). С увеличением концентрации метана («черный» алмаз) кристаллическая структура исчезает и начинает расти так называемая нанокристаллическая пленка, представляющая собой совокупность нанокристаллов алмаза и разупорядоченного графита. С помощью спектрометра комбинационного рассеяния света (КРС) Horiba Jobin Yvon 64000 были исследованы пленки, выращенные с содержанием метана 1% («белый алмаз») и 7% («черный алмаз»). На рисунке 1 представлены спектры КРС этих пленок, снятые при облучении видимым светом с длиной волны 514 нм. Из рисунка видно, что в «белой» микрокристаллической пленке полностью отсутствует графитовая фаза, наблюдается четкий «алмазный» пик на частоте 1333 см⁻¹. В «черной» нанокристаллической пленке помимо узкого «алмазного» пика наблюдается довольно интенсивный широкий G-пик, центрированный на частоте 1524 см⁻¹, указывающий на присутствие в пленке графитоподобного углерода.



Рис.1 Спектры КРС алмазных поликристаллических пленок, выращенных в СВЧ-плазме с содержанием метана (СН₄) 1 и 7%

При низкой температуре подложки (~ 600 °C) и большом содержании метана (~ 7%) на поверхности нанокристаллической пленки с увеличением ее толщины начинают расти крупные кристаллы моноалмаза на вершинах «островков», это, по-видимому, связано с тем, что на этих участках возникает большой градиент температур на границе роста наноалмаз-плазма.

При применении алмазных поликристаллических пленок морфология их поверхности, качество пленки, содержание графитоподобного углерода имеют большое значение, поэтому очень важно понимать для каких конкретных применений получают алмазную CVD-пленку. Чаще всего алмазные поликристаллические CVD-пленки применяют в оптике, микроэлектронике и в качестве теплоотводов, где необходима гладкая поверхность. Но при синтезе более гладкой нанокристаллической пленки сильно страдает ее качество, поэтому для каждого конкретного применения необходимо выбирать допустимое соотношение гладкости/качества и подбирать соответствующие параметры синтеза алмазных пленок.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ральченко В., Конов Ю., СVD-алмазы. Применение в электронике//Электроника: Наука, Технология, Бизнес, 2007, № 4. С. 58-67.
- 2. Волков Ю.А, Стрельницкий В.Е., Ушаков В.А., Синтез алмаза в СВЧ плазме: оборудование, пленки, применение// ФИП, 2013, том 11. № 1. С. 26-45.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ОБЛАСТЕЙ ТРОЙНЫХ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СОЕДИНЕНИЙ III-V ЗА СЧЁТ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ FORMATION OF III-V COMPOUNDS TERNARY SOLID SOLUTIONS NANODIMENSION REGIONS VIA SOLID STATE SUBSTITUTION REACTIONS

Гагис Г.С.¹, Васильев В.И¹, Кучинский В.И².

Gagis G.S., Vasil'ev V.I., Kuchinskii V.I.

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (Ioffe Institute), giman@mail.ioffe.ru

² Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет "ЛЭТИ" им. В.И. Ульянова (Ленина)», Vladimir@kuch.ioffe.ru

При производстве полупроводниковых приборов, для создания наноразмерных структур активно используются прецизионные эпитаксиальные технологии. Наиболее популярным методом производства наноструктур для полупроводниковой электроники является метод молекулярно-пучковой эпитаксии, к недостаткам которого можно отнести высокую стоимость и малую производительность процесса. Последнее время всё чаще предпринимаются попытки изготовления наноразмерных структур методом газофазной эпитаксии из гидридов и металлорганических соединений.

В настоящей работе предложен метод создания наноразмерных областей тройных твёрдых растворов III-V (на основе соединений элементов III и V группы) возле поверхности полупроводниковой пластины соединения III-V за счёт твердофазных реакций замещения элементов пятой группы. Процесс твердофазного замещения можно проводить одновременно с процессом дифузии летучих легирующих примесей, таких как цинк.

Процесс твёрдофазного замещения и диффузии цинка осуществлялся в кварцевом реакторе, продуваемом водородом при температурах 520 — 670 °C. Температура выбиралась в зависимости от используемых веществ и поставленных задач. Полупроводниковая пластина соединения III-V помещалась в графитовую кассету вместе с находящимся отдельно от неё раствором-расплавом, который служил источником паров элементов V группы и цинка. Раствор-расплав формировался из растворителя — нелетучего легкоплавкого металлического элементарного вещества, такого как Ga, In, Sn и растворёных элементов V группы и легирующей примеси. Элементы V группы и легирующей примеси добавлялись в шихту для приготовления раствора-расплава в виде соединений с химическими элементами, образующими растворитель. При формировании гетероструктур без осуществления легирования, в качестве растворителя выбиралось вещество элемента, содержащегося в полупроводниковой пластине. Так, например, при формировании слоя твёрдого раствора GaAs_{1-x}P_x в приповерхностной области пластины GaAs, раствор-расплав готовился из металлического Ga и бинарного соединения GaP. За счёт выбора различных соотношений количества вещества Ga и GaP можно управлять составом формируемого растовроа-расплава Ga-P.

При создании *p*-*n*-перехода одновременно с формированием тройного твёрдого раствора в приповерхностном слое полупроводниковой пластины, были использованы полупроводниковые пластины *n*-типа, а *p*-область создавалась за счёт диффузии цинка. В качестве растворителя при формировании растворарасплава при этом использовалось олово, а летучие компоненты и легирующие примеси добавлялись в виде соединений ZnSnP₂ (для пластин InAs, GaAs, GaSb) или ZnSnAs₂ (для пластин GaSb).

На рисунке 1 приведён измеренный методом вторичной ионной масс-спектрометрии профиль распределения фосфора и цинка в гетероструктуре, полученной за счёт твердофазного замещения атомов мышьяка в InAs атомами фосфора, а так же за счёт диффузии цинка. В полупроводниковой пластине на расстоянии до 500 нм от поверхности сформировался твёрдый раствор замещения со средним по толщине составом InAs_{0.9}P_{0.1}.



Рис.1. Объёмная концентрация фосфора и цинка N в зависимости от расстояния d от поверхности пластины InAs

Как можно видеть на рисунке 1, цинк проникает в полупроводниковую пластину значительно глубже, чем фосфор, таким образом, в одном процессе может быть сформировано и широкозонное окно на поверхности полупроводника, и *p*-*n*-переход внутри него, что и требуется для создания фотодетектора или фотоэлектрического преобразователя.

Твёрдый раствор InAs_{1-x}P_x является более широкозонным материалом, чем InAs, поэтому играет роль широкозонного окна, которое прозрачно для рабочего излучения, но препятствует безызлучательной рекомбинации носителей заряда на поверхности полупроводника. На рисунке 2 для данной гетероструктуры показаны расчётные значения положений дна зоны проводимости *E*_c и потолка валентной зоны *E*_v на шкале энергий *E* в зависимости от расстояния от поверхности полупроводниковой пластины *d*. Расчёты выполнены с использованием параметров [1] и моделей [2]. Как видно, у поверхности в слое толщиной около 500 нм сформировались потенциальные барьеры 40 - 50 мэВ для электронов и дырок.

Так же, ранее нами были проведены эксперименты [3-4], демонстрирующие формирование тройного твёрдого раствора, играющего роль широкозонного окна на поверхности полупроводника, которое, благодаря предотвращению безызлучательной рекомбинации носителей заряда на поверхности полупроводника, способоствовало возрастанию интенсивности фотолюминесции на несколько порядков.

При осуществлении твердофазного замещения, важно учитывать соотношения прочностей химических связей. Так если в бинарном соединении AB элемент V группы B планируется частично заменить элементом V группы C, то замещение будет эффективным в том случае, если прочность химической связи A-C выше прочности химической связи A-B. В противном случае замещение так же будет происходить, однако гораздо менее эффективно. Прочность химических связей может быть оценена по энтальпиям образования Δ_rH(298 K) и температурам плавления *T*^F соответствующих химических соединений: чем выше эти величины, тем прочнее химические связи. В таблице 1 приведены значения Δ_rH(298 K) и *T*^F [5] для соединений III-V, представляющих интерес с точки зрения изготовления полупроводниковых приборных структур, а так же энергии разрыва химичеких связей *E*_b между парой разноимённых атомов, образующих соединение [6].



Рис.2. Расчётный профиль дна зоны проводимости E_c и потолка валентной зоны E_v для гетероструктуры InAs_{1-x}P_x/InAs сформированной за счёт твердофазных реакций замещения

соединение	7 [#] , K	∆ <i>₁Н</i> (298 К), кДж/моль	<i>Е</i> ь, кДж/моль
GaP	1790 ± 10	50 ± 1	229.7 ± 12.6
GaAs	1511±2	39.5 ± 1	202.5 ± 4.8
GaSb	981 ± 2	21.0 ± 1	192.0 ± 12.6
InP	1344 ± 5	35.0 ± 2	197.9 ± 8.4
InAs	1215 ± 2	29.0 ± 0.5	201 ± 10
InSb	800 ± 1	15.4 ± 0.3	151.9 ± 10.5

Таблица 1. Термодинамические параметры некоторых бинарных соединений III-V

На основании данных таблицы 1 при формировании тройных твёрдых растворов можно ожидать, что фосфор и мышьяк эффективно будет замещать сурьму в соединениях этих элементов с Ga и In. Прочности связи фосфора и мышьяка с In и Ga согласно [6] имеют близкие значения, тем не менее, за счёт того что исходные атомы элементов V группы при повышенной температуре неизбежно испаряются с поверхности полупроводниковой пластины, твердофазное замещение будет происходить достаточно активно.

Толщина формируемого слоя и содержание замещающего элемента в нём будут зависеть от условий проведения процесса твердофазного замещения. Толщина слоя определяется скоростью диффузии внедряемых компонентов и длительностью проведения процесса. Скорость диффузии, в свою очередь, зависит от температуры и природы используемых компонентов. Таким образом, температура, время проведения процесса и концентрация компонентов в расплаве — параметры, с помощью которых можно влиять на свойства области твёрдого раствора, формирующегося в приповерхностном слое полупроводниковой пластины. При этом, цинк может быть использован в качестве акцепторной легирующей примеси, поскольку достаточно хорошо диффундирует на расстояния порядка мкм, что благоприятно для создания *p-n*-передхода при формировании фотодетекторв.

Авторы выражают свою глубокую благодарность за помощь в проведении диагностических исследований своим коллегам из ФТИ им. А.Ф. Иоффе - Хвостикову В. П., Беру Б. Я., Казанцеву Д. Ю, Дюделеву В. В.. *Диагностические исследования проводились с использованием оборудования ЦКП "Материаловедение и* диагностика в передовых технологиях" (ФТИ им. А.Ф. Иоффе), поддерживаемом Минобрнауки (уникальный идентификатор проекта RFMEFI62119X0021).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Vurgaftman I., Meyer J. R. and Ram-Mohan L. R. Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys. // J. Appl. Phys. 2001 volume 89, № 11, p. 5815-5875.
- 2. M P C M Krijn. Heterojuncion band offsets and effective masses in III-V quaternary alloys. Semicond. Sci. Technol. 1991, 6, p.27-31.
- 3. Васильев В. И., Гагис Г. С., Кучинский В. И., Хвостиков В. П., Марухина Е. П. Получение наноразмерных слоёв твёрдых растворов GaAsP на GaAs за счёт твердофазных реакций замещения. // Письма ЖТФ, 2013, том 39, № 10, С. 49 53.
- Васильев В. И., Гагис Г. С., Кучинский В. И., Данильченко В. Г. Формирование тройных твёрдых растворов А^ШВ^V на пластинах GaAs и GaSb за счёт твердофазных реакций замещения. // ФТП, 2015, том 49, №7. С. 984 – 988.
- 5. Васильев В. П., Гашон Ж.-К. Термодинамические свойства соединений А^ШВ^V. // Неорг. Материалы, 2006, том 42, № 11, С. 1293-1303.
- 6. Yu-Ran-Luo. Comprehensive handbook of chemical bond energies. Taylor & Francis Group, CRC Press, 2007, 1655 P.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОПАЛОВЫХ ГЕТЕРОСТРУКТУР

STUDY OF THE INFLUENCE OF TRANSITION LAYER PROPERTIES ON THE OPTICAL PROPERTIES OF OPAL HETERO-STRUCTURES

Галаганова Е.Н.¹, Нгуен Мань Кыонг¹, Андреев В.А.¹, Панфилова Е.В.¹ Galaganova E.N., N. M. Cuong, Andreev V.A., Panfilova E.V ¹ Россия, ФГБОУ ВПО «МГТУ им. Н. Э. Баумана», galaganovaen@student.bmstu.ru

Введение. Перспективным способом управления оптическими свойствами фотонно-кристаллических коллоидных пленок со структурой опаловой матрицы является встраивание в их структуру разнообразных дефектов, усиливающих анизотропию оптических свойств пленок и увеличивающих вероятность абсорбции фотонов в их рабочей среде [1]. Таким образом получаются опаловые фотонно-кристаллические гетероструктуры (ФКГ). С использованием ФКГ созданы волноводы с малыми потерями, резонаторы с рекордными добротностями, высокоэффективные фильтры, частотные селекторы, поляризационные делители.

Свойства ФКГ определяются количеством и типом дефектов и геометрией полученной системы [2]. Выделяют четыре основных типа дефектов: точечные, линейные, планарные и объемные. Точечные дефекты получают заменой одной из структурной единиц ФК или формированием на её месте вакансии. Линейные дефекты, как правило, формируются литографическими методами. Планарные дефекты создают введением в ФК пленочных слоев различной толщины. В качестве трехмерных фотонных гетерокристаллов обычно рассматривается набор нескольких последовательно расположенных ФК с различной зонной структурой. Процесс осаждения тонких пленок на ФК является одним из ключевых для формирования дефектов. В ходе его реализации осаждаемый материал может внедряться в пустоты опаловой матрицы, формируя переходный слой. Его наличие оказывает сильное влияние на оптические свойства ФКГ. В настоящей работе рассматриваются

структура и оптические свойства ФКГ, полученных при вакуумном нанесении тонких пленок на поверхность коллоидных фотонно-кристаллических пленок (ФКП).

Методы и материалы.

Для получения коллоидных ФКП со структурой опаловой матрицы, как правило, используются методы естественной седиментации, центрифугирования, электрофореза и несколько методов вертикального осаждения [3]. Наиболее технологичным является основанный на капиллярных эффектах метод вертикального вытягивания, заключающийся в вытягивании вертикально расположенной подложки из коллоидного раствора. Этот метод обеспечивает контролируемый рост коллоидной пленки с заданными характеристиками [4].

Метод позволяет получать равномерные пленки до 10 слоев коллоидных микросфер на подложки за относительно короткий промежуток времени. Толщину пленки можно изменять путем варьирования концентрацией раствора или скоростью подъема подложки.

Теоретическая связь между толщиной, концентрацией раствора (*φ*, %) и скоростью вытягивания (V, мкм/с) определяется выражением (1) [5]:

$$k = \frac{\beta L j_e \varphi}{0.605 dV_w (1 - \varphi)}$$
(1)

где: k — количество слоев структуры, β - отношение между скоростями частиц и растворителя (обычно β = 1), L- высота мениска, j_e - скорость испарения растворителя, d - диаметр частиц, V — скорость роста пленки, определяется скоростью вытягивания ($V_w \approx V$).

Пленки со структурой опаловой матрицы получают из полистирольного монодисперсного латекса (PS), диоксида кремния или метилметакрилата. Скорости вытягивания составляют порядка десятых долей миллиметра в минуту. В таблице 1 приведены рекомендуемые значения концентрации раствора PS с диаметром микросфер 220 нм и скоростей вытягивания для получения заданного количества слоев микросфер. Длина мениска L составляет 300 мкм, скорость испарения раствора *j*_e = 0.1 мкм/с.

	V ₁	V_2	V_3	V_4	V_5	V_6
k	0.1	0.2	0.5	0.7	0.8	1
1	0.007	0.02	0.04	0.05	0.06	0.07
2	0.015	0.04	0.07	0.09	0.11	0.13
3	0.02	0.06	0.10	0.13	0.15	0.18
5	0.04	0.10	0.16	0.21	0.23	0.27
10	0.07	0.18	0.27	0.34	0.37	0.43

Таблица 1: Концентрация раствора PS 🕡 % для получения к слоев со скорость V (мм/мин).

Для формирования планарных гетероструктур на поверхности коллоидной ФКП рационально использовать вакуумные методы осаждения материалов. Они обеспечивают чистоту покрытия, высокие показатели равномерности и адгезии, а также применяются в связи с возможностью управления свойствами получаемых пленок. На состав и структуру плёнки влияют используемые материалы, методы и режимы осаждения покрытия. Насчитывают более 15-ти методов нанесения тонких пленок, классифицированных по физическому принципу проведения процесса, их способу реализации и конструктивным особенностям технологической оснастки [6].

Магнетронное распыление характеризуется широким спектром варьируемых параметров. Этот метод относят к ионно-плазменному осаждению материалов, происходящему при давлении P = 10⁻⁵ --10⁻² Па в

диапазоне температур T = 293 ... 693 К. Основная расчетная характеристика режима - скорость осаждения, вычисляется по формуле (2):

$$V_0^{max} = \frac{\mathbf{3,3} \times \mathbf{10}^{-3} \times j_u \times S \times M \times F_p}{\rho \times d^2},$$
(2)

где j_{u} плотность ионного тока, А/м²; S – коэффициент распыления, атом/ион; M – молекулярная масса испаряемого материала, кг/моль; F_{ρ} – площадь поверхности распыления, м²; ρ – плотность осаждаемого материала, кг/м³; d – расстояние от источника до подложки, м.

Продолжительность процесса нанесения рассчитывается в соответствии с выражением (3):

$$t = \frac{h}{V_0},\tag{3}$$

где h – требуемая толщина пленки, V_0 – скорость осаждения материала.

Соответственно, варьируя осаждаемыми материалами и параметрами технологического процесса нанесения пленки, можно управлять свойствами и составом разрабатываемой планарной ФКГ [7].

Результаты.

Однако, известные формулы для расчета режима формирования тонких пленок неприменимы при нанесении материалов на коллоидные ФКП. Особенность процесса при осаждении материалов на ее поверхность связана, во-первых, с ранее [8] выявленной неравномерностью роста пленки на поверхности, сформированной из микросфер, во-вторых, с возможностью проникновения осаждаемого материала в пустоты между микросферами и получением в результате нанокомпозитного слоя. На рис. 1 представлены варианты распределения материала внедрения.



Рис. 1 - Возможные способы распределения материала внедрения.

В [8] показано, что при толщине пленки на гладком образце-свидетеле большей, чем 80...100 нм, на поверхности опаловой матрицы с диаметром микросфер 280 нм формируется сплошная пленка.

Для определения толщины композитного слоя сначала необходимо определить, каким образом происходит процесс заполнения поры, образованной микросферами фотонно-кристаллической решетки. При анализе процесса мы учитывали размер микросфер и соответствующий им размер пустот между ними в опаловой матрице (рис.2).



Рис. 2 - Анализ процесса внедрения материала в межсферические пустоты опаловой матрицы

В зависимости от структуры темплата (упорядоченность, количество слоев, неравномерность диаметров сфер) и режимов осаждения материала меняется характер внедрения функциональных частиц в межсферичное пространство. Ранее выполненные экспериментальные исследования [9] свидетельствуют о том, что осаждаемый материал внедряется в опаловую матрицу на толщину до 4-х слоев. Таким образом, толщина образующегося при этом композитного переходного слоя может изменяться от 0 до 4 × $\sqrt{\frac{2}{3}}d$, где d – диаметр микросфер.

Оптические свойства таких ФКГ определяются сочетанием эффектов интерференции в тонких пленках и Брэгговской дифракции (рис. 3). Положение образующихся при этом фотонных запрещенных зон зависит от толщин тонкой пленки металла, опаловой пленки и переходного композитного слоя, а также их показателей преломления и их соотношений. Причем, толщина переходного слоя существенно влияет на оптические свойства ФКГ. В этом случае можно считать, что полученная пленка будет являться трехслойной гетероструктурой с различными показателями преломления для каждого материала, как это показано на рис. Зв. В местах, обведенных кругами, происходит изменение фазы.

Показатель преломления $n_{\rm пер}$ этого слоя определяется выражением (4):

$$n_{\text{nep}} = \sqrt{n_{\text{c1}}^2 \cdot f_{\text{c1}} + n_{\text{c2}}^2 \cdot f_{\text{c2}} + n_{\text{Bo3}}^2 \cdot (1 - f_{\text{c1}})}$$

где, n_{c1} , n_{c2} , n_{BO3} , f_{c1} , f_{c2} — показатели преломления пленки, материала опаловой матрицы и воздуха, соответственно, а также коэффициенты заполнения объема переходного слоя материалами пленки и опаловой матрицы.





Таким образом, очевидно, что внедрение осаждаемого материала в пустоты между микросферами в гетероструктуре увеличивает ширину ФЗЗ, а также создает новые пики интенсивности отражения.

Заключение

Отработка технологии синтеза ФКГ с заданными свойствами позволит синтезировать новые оптические структуры для их применения в оптических, электрооптических и оптоэлектронных устройствах и наблюдения линейных и нелинейных оптических процессов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Игнатьева Д. О. и др. Поверхностные высокодобротные моды в гетероструктурах "фотонный кристалл-пленка феррита-граната" для сенсорных применений //Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2016. – Т. 104. – №. 10. – С. 689-694. С. Г. Опалы с тонкопленочным металлическим дефектом---гибридные коллоидные плазмоннофотонные кристаллы //Физика твердого тела. — 2011. — Т. 53. — №. 6. — С. 1097-1105.

- 2. Emanuel Istrate, Edward H. Sargent. Photonic crystal heterostrutures and interfaces. Reviews of modern physics. 2006. V78. №2. p.455-481
- 3. Kuleshova, V. L., Panfilova, E. V., & Prohorov, E. P. (2018, September). Automated device for vertical deposition of colloidal opal films. In 2018 International Russian Automation Conference (RusAutoCon) (pp. 1-5). IEEE.
- 4. Zhong-Ze Gu, Akira Fujishima, Osamu Sato. Fabrication of High-Quality Opal Films with Controllable Thickness//Chem. Mater. 2002, V14, p.760-765. 2. Zuocheng Zhou, X. S. Zhao. Flow-Controlled Vertical Deposition Method for the Fabrication of Photonic Crystals// Langmuir. 2004, V20, p.1524-1526].
- C. Deleuze, B. Sarrat, F. Ehrenfeld, S. Perquis, C. Deraila, L. Billon. Photonic properties of hybrid colloidal crystals fabricated by a rapid dip-coating process//Physical Chemistry Chemical Physics. 2011, V13, №22, p. 10681–10689
- 6. Юрий Панфилов. Нанесение тонких пленок в вакууме / Технологии в электронной промышленности, №3, 2007].
- Расчет режимов процесса нанесения тонких пленок в вакууме и параметров оборудования: Методические указания для выполнения дом. задания по курсу "Элионные процессы" / Панфилов Ю. В.; Гос. ком СССР по народному образованию. МВТУ им. Н. Э. Баумана/Ред. Волкевич Л. И. - М : МВТУ, 1988. - 20 с.
- Панфилова Е. В., Доброносова А. А. ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК И МАССИВОВ ЧАСТИЦ ЗОЛОТА, ПОЛУЧАЕМЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ ОПАЛОВЫХ ПЛЕНОК // Инженерный журнал: наука и инновации. 2017. №8 (68). URL: https://cyberleninka.ru/article/n/osobennosti-formirovaniya-i-svoystva-tonkih-plenok-i-massivovchastits-zolota-poluchaemyh-na-poverhnosti-opalovyh-plenok (дата обращения: 29.05.2020).
- 9. Galaganova E. N., Sotnikov D. A. Prepare of nanocomposite structures through the magnetron deposition of material on the colloidal silica films and investigation of their properties.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ ХИТОЗАН-СЕРЕБРО HYDROTHERMAL SYNTHESIS AND PROPERTIES OF CHITOSAN-SILVER NANOCOMPOSITES

Гилевская К.С.¹, Машкин М.Е.¹, Степанова Е.А.², Кузьмицкий И.И.², Куликовская В.И.¹, Агабеков В.Е.¹

Hileuskaya K.¹, Mashkin M.¹, Kulikouskaya V.¹, Stepanova E.², Kuzminski I.², Agabekov V.¹

¹ Беларусь, ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси»,

² Беларусь, РУП «Институт экспериментальной ветеринарии им. С.Н. Вышелесского», k_hilevskay@mail.ru

Неконтролируемое и нерациональное применение антибактериальных препаратов привело к появлению устойчивой мультирезистентности бактерий, которая возрастает с угрожающей скоростью. Эволюция антимикробной резистентности и нехватка новых видов антибиотиков в разработке увеличивают риск того, что не поддающиеся лечению инфекции, вызванные микроорганизмами с множественной резистентностью, станут все более общими. Предпринимаются попытки преодоления резистентности бактерий за счет использования комбинированной терапии и разработки новых лекарственных форм для веществ с доказанной антимикробной активностью, в том числе путем создания нового типа полимер-неорганических композиционных материалов, обеспечивающих синергетический антибактериальный эффект. Согласно литературным данным одним из перспективных направлений в этой области является использование наночастиц (НЧ) металлов, например, серебра [1]. Использование биополимеров, например, полисахаридов (пектинов, хитозанов, альгинатов), обладающих широким спектром физиологической активности, в качестве стабилизаторов наночастиц серебра позволяет создавать принципиально новые биосовместимые материалы, востребованные в медицине, биотехнологии, парфюмерно-косметической отрасли и пищевой промышленности [2, 3]. Цель работы — получение наночастиц серебра методом гидротермального синтеза в присутствии хитозана и исследование их антимикробного потенциала.

Нанокомпозиты хитозан-Ag получены методом гидротермального синтеза в соответствии с принципами «зеленой химии» путем химического восстановления нитрата серебра хитозаном при температуре 121±1 °С и давлении 1,5 атм. Хитозаны с различной молекулярной массой (от 20 до 1200 кДа) использовали в качестве восстанавливающего агента и стабилизатора наночастиц.

Полученные НЧ хитозан-Ag охарактеризованы с помощью метода светорассеяния, УФ- и ИКспектроскопии, просвечивающей электронной и атомно-силовой микроскопии. Синтезированные НЧ заряжены положительно, величина ξ-потенциала составляет 40÷65 мВ, что свидетельствует об их высокой агрегативной устойчивости, обусловленной стабилизирующим действием биополимера хитозана. Согласно данным просвечивающей электронной микроскопии размер синтезированных наночастиц не превышает 60 нм, что согласуется с данными спектрального анализа. Установлено, что синтезированный нанокомпозит представляет собой «core-shell» структуры: наночастиц Ag⁰ покрыты полимерной оболочкой хитозана (Рис. 1). Морфология частиц зависит от времени синтеза и молекулярной массы полимера. С увеличением времени реакции от 15 до 90 мин наблюдается возрастание интенсивности пиков ППР (Рис. 1). Установлено, что наиболее полное восстановление Ag⁺наблюдается в случае использования низкомолекулярных хитозанов (20 и 30 кДа) и времени синтеза 60 и 90 мин.



2- наночастица Ag

Рис. 1 Спектры поглощения (а) и ПЭМ-изображения (б) синтезированных наночастиц хитозан-Ag (молекулярная масса хитозана — 30 кДа)

Доказано, что синтезированные нанокомпозиты хитозан-Ag оказывают антимикробную активность в отношении коллекционных и полевых штаммов *Escherichia coli, Proteus vulgaris, Pseudomonas aeruginosa, Staphylococcus aureus, Enterococcus faecalis, Candida albicans*. Оптимизированы условия синтеза (температура, время, концентрация и молекулярная масса хитозана), позволяющие получать нанокомпозит с максимальной антимикробной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор X20CPБГ-002).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // Успехи химии, 2008, т. 77 (3). С. 242-269.
- 2. Hileuskaya K., Ladutska A., Kulikouskaya V., Kraskouski A., Novik G., Kozerozhetsc I., Kozlovskiy A., Agabekov V. 'Green' approach for obtaining stable pectin-capped silver nanoparticles: physico-chemical characterization and antibacterial activity // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, v. 585. P. 124141.
- 3. Vasilkevich V., Mikhailova N., Kryzh T., Bogdanov R., Hileuskaya K., Kraskovski A. Evaluation of the toxic influence of hydrozol of silver nanoparticles stabilized by pectin on the rat organism in a subsystem experiment // Ukrainian Journal of Occupational Health, 2020, V.16 (1). P. 55-62.

ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА SE МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ С ЦЕЛЬЮ ПРИМЕНЕНИЯ НА БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

PREPARATION OF COLLOIDAL SELENIUM SOLUTION BY A LASER ABLATION FOR THE APPLICATION ON BIOLOGICAL OBJECTS

Гифер П.К.¹, Федотов М.А.¹, Фолманис Г.Э.¹, Савченко Г.Д.² Gifer P.K., Fedotov M.A., Folmanis G.E., Savchenko G.D.

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, gifer2009@yandex.ru

²Россия, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» dlgousg@gmail.com

Первоначально селен был известен как высокотоксичный элемент. Установление антиоксидантных свойств селена в начале 60-х годов XX века позволило рассматривать селен как эссенциальный микроэлемент для человека, животных и растений, основной функцией которого является защита организма от оксидантного стресса [1]. Это имеет первостепенное значение для живых существ, поскольку может влиять на активность глутатионпероксидаз. Глутатионпероксидазы являются наиболее важными антиоксидантными ферментами, которые делают организм устойчивым к стрессу; они катализируют восстановление перекисей липидов до соответствующих спиртов и восстановление перекиси водорода до воды. Поддержание необходимого уровня селена в организме необходимо для эффективной работы иммунной, сердечно-сосудистой, эндокринной, нервной и других жизненно важных систем. Однако истинных концентраторов селена в природе крайне мало. Недостаток селена в пище у животных приводит к развитию многих болезней (миодистрофии, кардиомиопатии, циррозу печени) [2].

В 70-ые годы основной пищевой формой селена были селенит и селенат натрия. Сейчас есть и органические: селеноцистеин, селенопиран. Другой формой являются дрожжи, обогащенные селеном [3]. Однако наиболее перспективным является применение наноселена. Его основное преимущество заключается в более высокой биологической активности, биосовместимости, а также более низкой токсичности по сравнению с его органическими и неорганическими аналогами. Недавние исследования продемонстрировали положительное влияние наночастиц селена на различные системы органов [4]. Кроме того, согласно многим исследованиям, наночастицы селена обладают антиоксидантными, антимикробными, антиканцерогенными свойствами, характеризующимися хорошей проницаемостью в тканях [5].

Отдельной задачей является получение наночастиц селена, свободных от примесей. Кроме того, поддержание стабильности наночастиц является важной предпосылкой для их применения, поскольку наночастицы имеют тенденцию к агломерации. Перспективным методом синтеза таких наночастиц является лазерная абляция в жидкости, позволяющая варьировать параметры процесса таким образом, чтобы получать коллоидные ра створы наночастиц с заданными свойствами [6].

В результате отработки методики были получены биологически активные коллоидного раствора наночастиц селена, с концентрациями, представленными в таблице 1.

Образец	Концентрация, мг/л
1	27,3±3,5
2 (декантация при 25 °C)	18,1±1,7
3 (декантация при 30 °C)	9,0±0,4
После центрифугирования	2,0±0,1

Таблица 1. і	Концентрации	эксперимент	тальных	раство	ров
--------------	--------------	-------------	---------	--------	-----

По результатам динамического светорассеяния (ДРС), гидродинамический размер частиц в растворах варьировался от 50±5 нм до 7±2 мкм, а ξ-потенциал от -11±1 до -60±8 мВ. Согласно результатам ПЭМ частицы селена имели форму сфер размером от 10 ± 1 нм и были собраны в агломераты размером до 10±3 мкм. Ниже на рисунке представлена микрофотография наночастиц исследуемых коллоидных растворов, полученная методом электронной микроскопии.



Рис. 1. ПЭМ-микрофотографии: а — наночастиц селена свежеприготовленного коллоидного раствора и б — наночастиц селена коллоидного раствора после декантации при температуре 30 °C

Оптимизация методики позволила получить стабильный коллоидный раствор наночастиц Se со средним размером наночастиц 102±32 нм, концентрацией 9±0,4 мг/л и ζ-потенциалом -36±4 мВ. Результаты применения этого коллоидного раствора наночастиц в качестве противодиабетического средства показали снижение уровня глюкозы на 15,72 % и гликированного гемоглобина на 17,92 %, а также уменьшение степени повреждения островкового аппарата поджелудочной железы крыс.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Tapiero H., Townsend D., Tew K. The antioxidant role of selenium and seleno-compounds // Biomedicine & Pharmacotherapy, 2003, V. 57, № 3, P. 134 144.
- 2. Kieliszek M.; Blazejak S. Current knowledge on the importance of selenium in food for living organisms: A review // Molecules, 2016, V. 21, № 5, P. 609 – 624.

- 3. Selenium nanoparticles as a nutritional supplement / S. Skalickova, V. Milosavljevic, K. Cihalova e. a. // Nutrition, 2016, V. 33, P. 83 90.
- Effect of high-dose nano-selenium and selenium–yeast on feed digestibility, rumen fermentation, and purine derivatives in sheep / W. Xun, L. Shi, W. Yue e. a. // Biol. Trace Elem. Res, 2012, V. 150, № 1, P. 130 – 136.
- 5. Petretto G., Fanciulli M., Debernardi A. Electronic properties of pristine and Se doped [001] silicon nanowires: an Ab Initio study // J. of Nanosci. and Nanotech, 2012, V. 12, № 11, P. 8704 8709.
- 6. Федотов М.А., Фолманис Г.Э., Ролдугин В.И., Коваленко Л.В. Лазерная абляция селена в воде // Перспективные материалы, 2015, № 6, с. 32-36.

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ НИКЕЛЕВЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ, КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

HIGHLY POROUS NICKEL NANOMATERIALS CONSOLIDATED BY POWDER METALLURGY METHODS

Гнедовец А.Г., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Шустов В.С., Алымов М.И. Gnedovets A.G., Zelenskii V.A., Ankudinov A.B., Shustov V.S., Alymov M.I. *Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, agg@imet.ac.ru*

Перспективным направлением при создании высокопористых материалов является синтез металлов и керамик с иерархической структурой. Такие материалы нашли практическое применение в гетерогенном катализе, твердотельных топливных элементах, теплообменных аппаратах [1]. В последние годы активно развиваются методы их получения способами порошковой металлургии с использованием временных наполнителей пор — порообразователей. При этом последовательно проводится процессы прессования смесей порошков металла и порообразователя, удаления порообразователя и спекания металлических порошков. Можно выделить два основных направления в порошковой технологии. Это получение высокопористых металлов в результате проведения процесса спекания-испарения (ПСИ или SEP — sintering-evaporation process) с использованием термически нестойких порообразователей [2] и процесса спекания-растворения (ПСР или SDP — sintering-dissolution process) при использовании порообразователей, вымываемых водой или другими растворителями [3].

В данной работе сообщается о создании иерархически пористых нанопорошковых никелевых материалов методами порошковой металлургии. Синтез высокопористых объемных материалов на основе нанопорошков Ni был описан ранее лишь в нескольких работах [4-6], а их свойства остаются малоизученными.

При изготовлении пористых образцов нами использовался полученный методом взрыва проволоки нанопорошок никеля со средним размером частиц 68 нм и измельченные до 40-50 мкм и 315-400 мкм порообразователи двух разных типов — растворимый в воде хлористый натрий (NaCl) и термически нестойкий бикарбонат аммония (NH₄HCO₃). Для получения образцов с различной пористостью порошки никеля и порообразователя в заданной пропорции (40/60, 30/70 и 20/80 по объему) перемешивались и прессовались под давлением 300 МПа в цилиндрической матрице с внутренним диаметром 13,6 мм. Высота прессовок составляла ~20 мм. Спекание образцов проводилось при температуре 750 °C в течение 120 минут в потоке водорода. Соль из спеченных образцов удалялась при кипячении в воде. Бикарбонат аммония разлагался и отгонялся при спекании уже на начальном участке нагрева. При указанных режимах пористые образцы никеля приобретали достаточную механическую прочность и оставались проницаемыми.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 1 СЭМ-изображение нанопорошка никеля.



Рис. 2 Микропорошки порообразователей: бикарбонат аммония, фракция 40-50 мкм (а) и хлорид натрия, фракции 40-50 мкм (б) и 315-400 мкм (в).



Рис. 3 Цилиндрические образцы высокопористого никеля, полученные с использованием разных порообразователей: NaCl (слева) и NH₄HCO₃ (справа).

Структуру образцов пористого никеля исследовали на электронном микроскопе CrossBeam 1540 EsB. СЭМизображения сколов образцов пористого никеля, полученных с использованием NaCl и NH₄HCO₃ дисперсностью 40-50 мкм в качестве порообразователей представлены на рис. 4 и 5. Анализ изображений показал, что пористый никель содержит поры двух пространственных масштабов: макропоры (размером 30-50 мкм) и межчастичные микропоры (менее 1 мкм) в стенках макропор. Этот материал характеризуется наличием сети взаимопроникающих макропор и развитой поверхностью их стенок, состоящих из частично спеченных наночастиц никеля.



*Рис. 4 СЭМ-изображения при разных увеличениях скола образца пористого никеля, полученого с использованием NH*₄*HCO*₃ *в качестве порообразователя.*



Рис. 5 СЭМ-изображения при разных увеличениях скола образца пористого никеля, полученного с использованием NaCl в качестве порообразователя.

Впервые методами порошковой металлургии были созданы образцы проницаемого никеля с тримодальной пористостью. В процессе спекания-растворения была изготовлена серия высокопористых цилиндрических образцов (рис. 6) на основе нанопорошка никеля. В качестве порообразователя использовалась смесь микропорошков хлорида натрия двух фракций — грубой с размером частиц 315-400 мкм и тонкой с частицами 40-50 мкм. Порошки металла-основы и порообразователя брались в постоянном объемном отношении 20/80. При этом в разных образцах состав смеси порошков порообразователя разной дисперсности изменялся и составлял 65/35, 50/50 и 15/85 по объему. После перемешивания порошков в турбулентном смесителе производилось их одностороннее прессование при давлении 300 МПа в цилиндрической матрице. Полученные прессовки спекали в потоке водорода при температуре 700 °C в течение 1 часа, после чего порообразователь вымывался в разогретой воде.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.6 Цилиндрический образец проницаемого никеля с тримодальной пористостью.



Рис. 7 СЭМ-изображения при разных увеличениях скола никелевого образца с тримодальной пористостью.

Анализ изображений (рис. 7), сделанных на сканирующем электронном микроскопе, показал, что образцы содержат поры трех пространственных масштабов: крупные (~400 мкм), средние (~40 мкм) и мелкие (<1 мкм) поры. Крупные и средние поры представляют собой отрицательные реплики частиц NaCl разной дисперсности. Происхождение мелких пор в никелевом каркасе связано с неполным спеканием наночастиц Ni. Установлено, что поры средних размеров образуют взаимосвязанную пространственную сеть, некоторые из них выходят на поверхность крупных пор. С увеличением доли тонкодисперсного порошка NaCl в исходной смеси проницаемость полученных материалов с пористостью 81-83 % возрастала от 0,05·10⁻¹² до 0,2·10⁻¹² м².

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 20-08-00960 А, и Президиума РАН, программа фундаментальных исследований №14П. Исследования методами электронной микроскопии проведены с привлечением средств государственного задания ГЗ 075-00947-20-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Sun M.H., Huang S.Z., Chen L.H., Li Y., Yang X.Y., Yuan, Z.Y., Su B.L. Applications of hierarchically structured porous materials from energy storage and conversion, catalysis, photocatalysis, adsorption, separation, and sensing to biomedicine // Chemical Society Reviews. 2016. V. 45(12). P. 3479-3563.
- 2. Laptev A., Bram M., Buchkremer H.P., Stöver D. Study of production route for titanium parts combining very high porosity and complex shape // Powder Metallurgy. 2004. V. 47. Iss. 1, P. 85-92.
- 3. Zhao Y.Y., Sun D.X. A novel sintering-dissolution process for manufacturing AI foams // Scripta Materialia. 2001. V. 44. V. 1. P.105-110.
- 4. Гнедовец А.Г., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Алымов М.И. Высокопористый никель с иерархической структурой, синтезированный в процессе спекания-испарения металлического нанопорошка и порообразователя // Доклады Академии наук. 2019. Т. 484. № 4. С. 436-440.

- 5. Гнедовец А.Г., Зеленский В.А., Анкудинов А.Б., Трегубова И.В., Алымов М.И. Синтез наноструктурированных островковых алюмооксидных покрытий на поверхности макропор иерархически пористого никеля // Доклады Академии наук. 2019. Т. 487. № 5. С. 519-523.
- 6. Li H., Liu R., Chen J., Wang Z., Xiong X., Preparation of nickel porous materials by sintering nickel oxalate and sodium chloride after blending and reduction // Journal of Materials Research and Technology. 2020. V. 3. P. 3149-3157.

ВОЗМОЖНОСТИ УПРАВЛЕНИЯ МОРФОЛОГИЕЙ И КОНТРОЛЯ СВОЙСТВ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТНЫХ НАНОСТРУКТУР В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ POSSIBILITIES OF CONTROLLING MORPHOLOGY AND CONTROLLING THE PROPERTIES OF LAYERED SILICATE NANOSTRUCTURES UNDER HYDROTHERMAL CRYSTALLIZATION

Голубева О.Ю.

Golubeva O.Yu.

Россия, ФГБУН Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, olga_isc@mail.ru

В последние несколько десятилетий интерес к соединениям с нанотубулярной и слоистой морфологиями неуклонно растет. Особенности строения обуславливают наличие у таких структур разнообразных интересных свойств — электронных, сорбционных, механических, что делает перспективным их применение в катализе, электронике, использование в качестве нанореакторов, носителей лекарственных веществ и биологически активных препаратов. Интересным представляется факт возможности целенаправленного изменения ряда свойств нанотубулярных соединений в широком диапазоне. Не менее интересными и практически значимыми являются перспективы использования нанотубулярных и слоистых наноструктур для получения полимернеорганических нанокомпозитов с новыми свойствами, а также для решения задач медицины — в частности для разработки систем адресной доставки лекарственных веществ, систем с пролонгированным выходом лекарственных препаратов, а также сорбентов медицинского назначения. В последних двух случаях особый интерес представляют наноструктуры на основе гидро-алюмосиликатов.

Большинство алюмосиликатов представляют собой малотоксичные, биоразлагаемые материалы, с хорошо развитой пористостью, высокой сорбционной способностью и высокими показателями фактора формы. Это обуславливает значительный интерес исследователей к природным глинистым минералам со слоистой и нанотубулярной морфологией, такими как монтмориллонит, галлуазит, каолинит и ряд других. Исследователи постоянно ищут и находят различные интересные области применения особенностей структуры и свойств таких соединений. В тоже время, природные глинистые минералы являются сложными и непостоянными по составу многокомпонентными системами. Их физико-химические свойства существенно зависят от содержания основной фазы в породе, типа катионообменной формы и характера примесей. Эти обстоятельства ограничивают более широкое использование глинистых минералов в ряде областей, особенно в тех, где необходимо постоянство структурных и физико-химических характеристик. Использование синтетических материалов вместо природного сырья может рассматриваться как один из возможных путей разработки новых инновационных материалов и технологий, позволяющих решить задачи импортозамещения, в частности при разработке новых лекарственных препаратов или форм их доставки.

Природные алюмосиликатные минералы представляют огромный научный интерес, так как они могут формировать большое количество различных морфологий — слои, трубки, цилиндры, сферы и др. К минералам, способным формироваться в форме нанотрубок относятся галлуазит (Al₂Si₂O₅(OH)₄nH₂O), имоголит (Al₂SiO₃(OH)₄) и хризотил (Mg₃Si₂O₅(OH)₄). При этом необходимо отметить, что трубчатая морфология не является для них
основной. Так, известно, что галлуазит может формировать до 10 различных морфологий — трубки, сферы, цилиндры и др. Некоторые алюмосиликаты, такие как, например, монтмориллонит волокна, (AI,Mg)₂(Si₄O₁₀)(OH)₂·nH₂O, каолинит AI₂Si₂O₅(OH)₄) в природе присутствуют преимущественно со слоистой морфологией.









Д



0.5 mkm

е

Рис. 1. Некоторые примеры полученных морфологий алюмосиликатов со структурами галлуазита и монтмориллонита: а нанослои, б — смесь сферической морфологии и пластинчатой, в — губчатая морфологи, г — пластинки, д, е — примеры нанотрубчатой морфологии галлуазита и монтмориллонита соответственно.

Условия направленного гидротермального синтеза теоретически позволяют осуществлять синтез алюмосиликатов с заданными характеристиками, такими как морфология (нанослои, нанотрубки, пакетные структуры), химический состав, размеры частиц, свойства поверхности, микроструктурные и пористо-текстурные характеристики. В тоже время достаточной экспериментальной и теоретической базы для направленного синтеза алюмосиликатных наноструктур с заданными характеристиками до сих пор не существовало.

В докладе будут представлены оригинальные результаты исследования влияния условий синтеза на кристаллизацию и морфологию алюмосиликатов со структурами монтмориллонита, каолинита и галлуазита. На основании результатов исследования синтетических алюмосиликатов методами рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции азота, электронной микроскопии будет показаны условия образования изучаемых алюмосиликатов в форме нанослоев, нанолепестков, пластин, сфер и нанотрубок (рис. 1). Впервые будет показана возможность формирования алюмосиликатов с новой, не описанной ранее губчатой морфологией (рис. 1в). Впервые будут представлены результаты исследования влияния морфологии слоистых силикатных наноструктур на их физико-химические свойства, в частности — на их сорбционную способность, и биологическую активность (на примере гемолитической активности). Несмотря на то, что о существовании сферических форм каолинита было известно давно, исследований физико-химических свойств никто не проводил. Обычно внимание исследования для решения задач медицины, в частности — доставки лекарственных препаратов. Так, сорбционная способность такой морфологии значительно выше, чем нанотрубчатой, при этом гемолитическая активность, а следовательно токсичность, ниже.

Возможность получения алюмосиликатных наноструктур заданного химического состава, структуры и морфологии, с контролируемыми микроструктурными и пористо-текстурными характеристиками, а также определенными физико-химическими свойствами и биологической активностью в условиях направленного гидротермального синтеза открывает большие перспективы для разработки материалов с новыми и улучшенными свойствами для решения целого ряда задач медицины, экологии и катализа.

Работа выполнен при финансовой поддержке гранта РФФИ 18-03-00156.

САМОСБОРКА МАТЕРИАЛА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ЖИДКОСТЬ / ЖИДКОСТЬ В ПОЛЕ КОЛЕБАНИЙ SELF-ASSEMBLY OF MATERIAL AT THE INTERFACE LIQUID / LIQUID IN THE VIBRATIONS

Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Шеремет И.И.

Golubina E.N., Kizim N.F., Sheremet I.I.

Россия, Новомосковский институт (филиал) ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», Elena-Golubina@mail.ru

Синтез наноматериалов с заданными свойствами является актуальной научной задачей. Одним из методов их получения является самосборка, внешнее влияние на которую может изменить структуру и свойства материала. При наложении на систему силового поля может происходить рекристаллизация, гомогенизация, релаксация, т.е. явления, которые приводят к изменению размера частиц наноматериала. В частности, локальное колебательное воздействие на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей приводит к изменению свойств материала формирующегося в переходном слое системы. В настоящем сообщении представлены данные по свойствам материала, самопроизвольно формирующегося в поле механических колебаний на границе раздела водный раствор соли лантаноида — раствор ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в органическом разбавителе.

При контакте двух несмешивающихся жидкостей содержащих реагенты, растворимые в одной фазе, но нерастворимые в другой, на границе раздела фаз или вблизи границы раздела протекает гетерофазная реакция. В результате реакции между катионами редкоземельного элемента (РЗЭ) и молекулами Д2ЭГФК, образуются молекулы ди-(2-этилгексил)фосфат лантаноида, способные в определенной мере образовывать линейные полимеры, накапливаться на межфазной границе, образовывать частицы со временем укрупняющиеся; появляются межфазные образования [1-3]. Наличие полимеров в составе материала межфазных образований подтверждается данными ИК - спектроскопии, а именно, по наличию частот 1180 и 1090 см⁻¹, относящихся соответственно к колебаниям v_{аs}(PO) и v_s(PO) мостиковых алкилфосфатных групп в линейных полимерах. Данные рентгенофазового анализа показывают, что материал является неоднородным, прослеживаются участки с кристаллической и аморфной структурой. Кристаллы материала межфазных образований имеют триклинную сингонию. Материал имеет волокнистую структуру.

Материал, полученный при локальном колебательном воздействии, всегда имеет более высокую долю кристалличности (табл. 1).

Таблица 1. Влияние природы РЗЭ и разбавителя Д2ЭГФК на размер кристаллита и долю кристалличности материала
межфазных образований в системе 0,1 М водный раствор Ln(III) pH 5.3 - 0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе при
времени контакта фаз 1 ч.

		без	колебаний	с колебаниями	
Ln(III)	Разбавитель	Размер	Доля кристалличности,	Размер	Доля
		кристаллита, нм	%	кристаллита, нм	кристалличности,
					%
Pr(III)	гептан	40,3 ÷ 64,1	18,7	31,5 ÷ 33,5	25,5
Gd(III)		20,5 ÷ 29,2	23,5	29,4 ÷ 30,3	26,7
Ho(III)		21,5 ÷ 27,0	25,8	28,0 ÷ 28,5	27,3
Yb(III)		18,0 ÷18,8	27,3	28,5 ÷ 29,3	30,7
Ho(III)	гексан	16,2 ÷ 22,9	29,8	24,2 ÷ 27,5	32,4
	декан	37,6 ÷ 43,2	13,3	32,6 ÷ 37,9	15,7
	толуол	28,7 ÷ 33,0	18,9	35,7 ÷ 37,4	21,4
	тетрахлорметан	42,7 ÷ 54,2	10,7	40,5 ÷ 44,4	13,0

Кристаллы материала межфазных образований в этом случае имеют гексагональную сингонию, волокнистая структура не наблюдается.

Состав системы и условия получения материала межфазных образований влияют на размер кристаллита и долю кристалличности, а, следовательно, и на свойства материала.

Плотность материала, самопроизвольно образующегося на межфазной границе при локальном колебательном воздействии, больше (табл. 2), чем у материала, синтезированного в отсутствии колебательного воздействия, что обусловлено более плотной упаковкой, связанной с меньшим размером кристаллитов и большей долей кристалличности материала.

Более низкие значения электропроводности материала синтезируемого в поле колебаний обусловлены более низким содержанием воды в его составе. Материал, полученный при локальном колебательном воздействии, имеет более высокую магнитную восприимчивость. Возможно, это обусловлено изменением доли кристалличности и кристаллографических расстояний, а также долей воды. Свойства материала зависят от природы разбавителя ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты и природы редкоземельного элемента (табл. 2).

Таблица 2. Влияние механических колебаний резонансной частоты на свойства материала межфазных образований в
системе 0,1 М водный раствор Ln(III) pH 5.3 - 0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе

РЗЭ	Плотность р, г/см ³		Электропроводность 1/R, 1/Ом		Магнитная восприимчивость µ, см ³ /моль				
	без	сколебаниями	без	с колебаниями	без	с колебаниями			
	колебаний	сколеоанияни	колебаний	Сколсоанияни	колебаний				
Разбавитель - гептан									
Pr(III)	$2,\!03\pm0,\!07$	$2,\!30\pm0,\!10$	$0,\!046 \pm 0,\!003$	$0,\!017\pm 0,\!003$	$0,\!023\pm0,\!002$	$0,\!042\pm0,\!002$			
Ho(III)	$3,\!24\pm\!0,\!09$	$3,\!75\pm0,\!10$	$0,\!120\pm0,\!005$	$0,\!005\pm0,\!001$	$0{,}038\pm0{,}004$	$0,\!050\pm0,\!002$			
Yb(III)	$3,\!74\pm0,\!10$	$4{,}63\pm0{,}20$	$0,\!142\pm0,\!007$	$0,\!012\pm0,\!003$	$0,\!040\pm0,\!004$	$0,061 \pm 0,005$			
Разбавитель - толуол									
Pr(III)	$1,\!81\pm0,\!05$	$2,\!10\pm0,\!07$	$0,\!078\pm0,\!004$	$0,014 \pm 0,003$	$0{,}026\pm0{,}003$	$0,\!045\pm0,\!002$			
Разбавитель - тетрахлорметан									
Pr(III)	1,79 ± 0,07	1,82 ± 0,08	0,067 ± 0,004	0,003 ± 0,0003	$0,027 \pm 0,003$	0,053 ± 0,003			

Таким образом, локальный подвод механической энергии в переходный слой влияет на процесс самосборки материала межфазных образований, изменяя тем самым его структуру и, как следствие, свойства.

Работа поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований проект 19-03-00194 и грантом Правительства Тульской области ДС/160.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., et al. Self-assembled structure based on rare earth element salts in the interfacial layer of a liquid-liquid system // Mendeleev Communication, 2018,volume 28. № 1. P. 110-112.
- 2. Голубина Е. Н., Кизим Н. Ф., Чекмарев А. М. Изменение свойств материала на основе ди-(2этилгексил)фосфата лантаноида при колебательном воздействии на переходный слой // Доклады Академии наук, 2015,том 465. № 3. С. 320–324.
- 3. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф., Чекмарев А.М. Влияние колебаний в переходном слое на смачиваемость адгезированного материала межфазных образований в системах с d- и f-элементами // Доклады Академии наук, 2019, том 488. № 3. Р. 738-742.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АП-КОНВЕРСИОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ВОЛЬФРАМАТА ГАДОЛИНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ ИТТЕРБИЯ И ТУЛИЯ SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF UP-CONVERSION NANOPARTICLES OF GADOLINIUM TUNGSTATE DOPED WITH YTTERBIUM AND THULIUM IONS

Гольева Е.В.¹, Вайшля Е.И.¹, Колесников И. Е.²

Golyeva E.V., Vaishlia E.I., Kolesnikov I.E.

¹ Россия, ФГАОУ ВО «Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, lenysik_net@mail.ru

² Россия, ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», Санкт-Петербург

Актуальной задачей современной химической науки является разработка новых материалов с улучшенными функциональными свойствами для применения в различных отраслях науки и техники. С развитием нанотехнологий для решения этой задачи широко используются наноразмерные объекты, в том числе неорганические ап-конверсионные наночастицы, легированных ионами редкоземельных элементов (P3И). Особый интерес представляет использование ап-конверсионных частиц в качестве нанотермометров и биометок [1,2]. На сегодняшний день практически отсутствуют биомаркеры, позволяющие использовать инфракрасное (ИК) возбуждение, что ограничивает возможности исследования биологических процессов на субклеточном уровне и при необходимости исследования процессов в толще биотканей. Возбуждение в ближнем ИК диапазоне спектра глубоко проникает в биоткани, не вызывает появление паразитной люминесценции, не воздействует на биохимические процессы и, тем самым, не нарушает естественный метаболизм. Большой сдвиг по длинам волн между полосами возбуждения и ап-конверсионной люминесценции и высокая фотостабильность дают возможность отслеживания одиночных частиц и длительного зондирования. К преимуществам ап-конверсионных частиц следует также отнести длительное время жизни люминесценции по сравнению с органическими молекулами, отсутствие фототоксичности.

Целью настоящего исследования являлся синтез и изучение физико-химических и функциональных свойств наноразмерных ап-конверсионных оксидных частиц для применения в оптическом биоимиджинге.

В качестве матрицы был выбран вольфрамат гадолиния (Gd₂(WO₄)₃), а РЗИ служили ионы иттербия (Yb³⁺) и тулия (Tm³⁺).

Синтез ап-конверсионных наночастиц вольфрамата гадолиния, легированных ионами иттербия и тулия, осуществлялся с помощью модифицированного метода Печини, разработанного нашей научной группой [3]. Используемый модифицированный метод Печини заключается в образовании полимерного геля (с однородно распределенными атомами/ионами металлов) в результате реакции этерификации между многоосновной кислотой и многоатомным спиртом с последующими его прокаливанием при заданных температуре и длительности. В отличие от стандартного метода Печини, в разработанной модификации применяется двухступенчатая термическая обработка, где перед вторым прокаливанием в порошок добавляется инертная среда (в данном случае — хлорид калия), и во время отжига синтезируемые наночастицы находятся в среде солевого расплава.

Применение такого подхода позволяет уменьшить степень агломерации и спекания частиц, что было доказано нами ранее для оксидных неорганических люминесцентных матриц различного состава [3-5]

Методика синтеза включала в себя следущие этапы:

1. Приготовление растворов нитратов гадолиния, иттербия и тулия путем растворения соответствующих оксидов в азотной кислоте.

2. Приготовление раствора вольфрамата аммония путем растворения оксида вольфрама в аммиаке.

3. Добавление лимонной кислоты к смеси растворов нитратов гадолиния, иттербия, тулия.

4. Смешивание образовавшегося цитратного комплекса металлов с вольфраматом аммония и добавление к ним этиленгликоля.

5. Образование полимерного геля в результате реакции этерефикации между цитратным комплексом металлов и этиленгликолем.

6. Первое прокаливание геля в муфельной печи при температуре 500 °C 1 час.

7. Совместное диспергирование полученного после первого прокаливания порошка с хлоридом калия в ступке (массовое соотношение 1:1).

8. Вторичное прокаливание порошка в среде хлорида калия в муфельной печи при T=1000 °C 3 часа.

9. Промывание порошка путем центрифугирования в дистиллированной воде с целью удаления хлорида калия.

10. Сушка.

По описанной выше методике были синтезированы образцы вольфрамата гадолиния, легированные ионами иттербия и тулия различной концентрации.

Фазовый состав, морфология поверхности, размер и структура наночастиц определяют их физикохимические и функциональные свойства.

Контроль кристаллической структуры осуществлялся методом рентгеновской дифракции при помощи рентгеновского дифрактометра Bruker «D2 Phaser» с излучением Cu Kα. Качественный рентгенофазовый анализ (PФА) был выполнен путем сравнения дифрактограмм полученных веществ и чистых фаз из базы данных JCPDS. Диффрактограммы для трех образцов вольфрамата гадолиния, легированного ионами тулия и иттербия различной концентрации, представлены на рис. 1.



Рис.1 Диффрактограммы синтезированных наночастиц Gd₂(WO₄)₃:Yb³⁺, Tm³⁺

По результатам проведенных экспериментальных исследований можно сделать вывод, что для всех синтезированных образцов Gd₂(WO₄)₃:Yb³⁺, Tm³⁺ все наблюдаемые положения пиков на дифрактограмме совпадают с литературными данными для моноклинной фазы вольфрамата гадолиния (Gd₂(WO₄)₃, JCPDS 23-1076). Следовательно, синтезированные образцы являются монофазными без каких-либо дефектов и примесей.

Спектры ап-конверсионной люминесценции наночастиц Gd₂(WO₄)₃:Yb³⁺, Tm³⁺ с различной концентрацией легирующих ионов представлены на рисунке 2.



Рис.2 Спектры ап-конверсионной люминесценции наночастиц Gd₂(WO₄)₃:Yb³⁺, Tm³⁺ с различной концентрацией ионов сенсибилизатора (λ_{ex} =973 нм)

Было изучено влияние ионов сенсибилизаторов (ионов Yb³⁺) на люминесцентные свойства синтезированных наночастиц. В качестве источника возбуждения ап-конверсионной люминесценции использовался полупроводниковый лазер с длиной волны 973 нм. Спектры измерялись в спектральном диапазоне 400-850 нм. Можно видеть, что каждый спектр состоит их характеристических узких полос, соответствующих f-f переходам внутри ионов тулия. Для всех образцов наиболее интенсивной полосой эмиссии является полоса с максимумами около 794 и 808 нм, соответствующая переходу ³Н₄—³Н₆. Кроме данной полосы в спектре наблюдались следующие низкоинтенсивные линии: 477 нм (¹G₄-³H₆), 651 нм (¹G₄-³F₄) и 695 нм (³F_{2.3}- 3 H₆). Концентрационные зависимости интенсивности люминесценции переходов 1 G₄ $^{-3}$ H₆ и 3 H₄ $^{-3}$ H₆ представлены на рисунке 3. Видно, что увеличение концентрации ионов сенсибилизаторов приводит к монотонному усилению люминесценции обоих переходов. Однако необходимо отметить, что скорость возрастания интенсивности переходов ¹G₄-³H₆ и ³H₄-³H₆ существенно различается при больших концентрациях ионов Yb³⁺. Особенно показательным является сравнение образцов Gd₂(WO₄)₃:Yb³⁺ 20%, Tm³⁺ 1% и Gd₂(WO₄)₃:Yb³⁺ 30%, Tm³⁺ 1%. Усиление интенсивности люминесценции перехода ¹G₄--³H₆ при увеличении концентрации ионов сенсибилизатора составляет 8,5 раза, а для перехода ³H₄--³H₆ - 3,2 раза. Наблюдаемое различие объясняется разными механизмами возбуждения уровней ионов Tm³⁺: для уровня ¹G₄ требуется трехфотонная накачка, а для уровня ³Н₄ – двухфотонная.



Рис. 3. Концентрационные зависимости интенсивности люминесценции переходов а) ${}^{1}G_{4}-{}^{3}H_{6}$ и b) ${}^{3}H_{4}-{}^{3}H_{6}$ в наночастицах $Gd_{2}(WO_{4})_{3}$: Yb^{3+} , Tm^{3+}

Влияние ионов активаторов (ионов Tm^{3+}) на люминесцентные свойства синтезированных наночастиц было исследовано путем рассмотрения образцов $Gd_2(WO_4)_3$:Yb³⁺ 10%, Tm^{3+} 0,5% и $Gd_2(WO_4)_3$:Yb³⁺ 10%, Tm^{3+} 1%. Изменение концентрации ионов Tm^{3+} не влияет на положение люминесцентных полос, при этом оказалось, что интенсивность люминесценции образца $Gd_2(WO_4)_3$:Yb³⁺ 10%, Tm^{3+} 1% выше, чем образца $Gd_2(WO_4)_3$:Yb³⁺ 10%, Tm^{3+} 0,5%.

Проведенные исследования показали, что «оптимальным» образцом с точки зрения люминесцентных характеристик является Gd₂(WO₄)₃:Yb³⁺ 30%, Tm³⁺ 1%, поэтому для дальнейших исследований в биологической среде были выбраны данные наночастицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Научного Фонда (№ 19-73-00262). Авторы выражают благодарность РЦ «Оптические и лазерные методы исследования вещества», «Рентгенодифракционные методы исследования» и «Термогравиметрические и калориметрические методы исследования» Научного парка СПбГУ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Li X., Zhang F., Zhao D. Lab on upconversion nanoparticles: optical properties and applications engineering via designed nanostructure //Chemical Society Reviews. – 2015. – T. 44. – №. 6. – C. 1346-1378.
- 2. Li X., Zhang F., Zhao D. Highly efficient lanthanide upconverting nanomaterials: progresses and challenges //Nano Today. 2013. T. 8. №. 6. C. 643-676.3.
- 3. Kolesnikov I.E. et al. Concentration series of Sm³⁺-doped YVO₄ nanoparticles: Structural, luminescence and thermal properties //Journal of Luminescence. 2020. T. 219. C. 116946.
- 4. Golyeva E.V. et al. Nd³⁺ concentration effect on luminescent properties of MgAl₂O₄ nanopowders synthesized by modified Pechini method //Journal of Solid State Chemistry. 2020. C. 121486.
- 5. Kolesnikov I.E. et al. Ratiometric thermal sensing based on Eu³⁺-doped YVO₄ nanoparticles //Journal of Nanoparticle Research. 2016. T. 18. №. 12. C. 354.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОСТРОВКОВЫХ ПЛЕНОК МОЛЕКУЛ С₆₀F₁₈ STUDY OF THE ELECTRIC PROPERTIES OF ISLAND-TYPE FILMS OF C₆₀F₁₈ MOLECULES

Горячевский А.В.¹, Суханов Л.П.^{1,2}

Goryachevskiy A.V., Sukhanov L.P.

¹ Россия, Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», goryachevsky94@gmail.com ² Россия, Московский физико-технический институт, sukhanov1955@mail.ru

Работа посвящена изучению электрических свойств молекул фторида фуллерена С₆₀F₁₈, обладающих высоким дипольным моментом и формирующих при адсорбции на различных поверхностях островковые пленки [1]. Целью работы является исследование возможности создания интерфейсов с заданными физико-химическими характеристиками и управления их свойствами. Были получены пространственные карты электростатического потенциала и электрического поля отдельной молекулы. Проведен расчет электрического поля от монослоя молекул фторфуллерена, основываясь на расчетах электрических свойств отдельной молекулы. Промоделировано распределение электрических свойств различных ансамблей молекул фторфуллерена, наблюдавшихся ранее в экспериментах, и их воздействие на подложку. Сделаны выводы о характере взаимодействия молекул адсорбата с подложкой, влиянии коллективных электростатических эффектов на структуру монослоя, полную энергию системы и сдвиг остовных электронных уровней.

Моделирование показало, что электростатический потенциал монослоя молекул фторфуллерена, наводимый вблизи поверхности подложки, имеет неравномерную структуру, что создает дополнительный потенциальный рельеф для электронов подложки. Моделирование *z*-компоненты электрического поля дало информацию о распределении поля вдали и вблизи от молекул. Поле вдали монослоя ничем не отличается от поля монослоя точечных диполей [2], вблизи поле получается периодическим повторением поля отдельной молекулы. Также было промоделировано поведение поля многослойных структур. Было показано, что внутри и вблизи слоистой структуры поле значительно усиливается. Исследовано влияние разупорядочения молекул в структурах на характер изменений электрических свойств в пространстве. Полученные результаты говорят о том, что при разупорядочении теряется периодическая структура поля.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. A.V. Goryachevskiy, L.P. Sukhanov, A.M. Lebedev et al. Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2019. V. 13. No. 5. P. 934–940.
- 2. Natan A., Kronik L., Haick H., Tung R. Adv. Mater. 2007. V. 19. P. 4103-4117.

МОДИФИКАЦИЯ КЕПЛЕРАТА МО₁₃₂ МОЛЕКУЛАМИ КРЕМНИЙОРГАНИКИ: ЦЕНТРЫ СВЯЗЫВАНИЯ, СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ ПЛЕНОК

MODIFICATION OF THE KEPLERATE MO₁₃₂ BY THE ORGANOSILANE: BINDING SITES, COMPOSITION AND FILMS MORPHOLOGY

Гржегоржевский К.В.¹, Абушаева А.Р.¹ Grzhegorzhevskii K.V., Abushaeva A.R. ¹ Россия, УрФУ им. Б.Н. Ельцина, kirillvalentinovich@urfu.ru

Гигантские полиоксометаллаты (ПОМ), проявляют темплатный эффект, индуцируя направленную агрегацию люминофоров на своей поверхности [1], образуют ассоциаты с биоактивными молекулами [2], играют роль акцептора в РЕТ-процессах и, таким образом, могут выступать в качестве основы для создания новых материалов. В текущем исследовании нами изучено влияние концентрации органических катионов и способа выделения продукта на предложенную нами ранее методику ковалентной модификация Кеплерата Мо₁₃₂ молекулами З-аминопропилтриметоксисилана (АПТМС) в метанольном растворе [2]. Введение в раствор тетрабутиламмоний бромида (ТБАБ) в 20 и 40-кратном мольном избытке относительно ПОМ привело к повышению солюбилизации Мо132. При этом, по данным атомно-эмиссионного анализа, в состав конечного продукта на один нанокластер приходится 12 молекул АПТМС. Следовательно, можно заключить, что введение разветвленных молекул ТБАБ не приводит к Мо₁₃₂ стерических затруднений для взаимодействия ПОМ с АПТМС. Наличие в составе Мо₁₃₂ 12 пентагональных бипирамид {МоО₇}, расположенных в центре блока {Мо₆}, указывает на их участие в координации атома кремния к поверхности нанокластера. Исследование состава и морфологии пленок конъюгата Мо₁₃₂(АПТМС)₁₂ с помощью СЭМ и элементного картирования (EDX-приставка) показало образование тонких пленок, на которых локально происходит рост дендритных структур. Молибден и кремний равномерно распределтны по образцу, отдельной фазы SiO_x не обнаружено. Целостность структуры ПОМ в составе конъюгата и присутствие аминопропильного фрагмента подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 1 (а) — СЭМ изображение дендритных структур в пленках конъюгата; (б) — координация молекулы АПТМС к вершине {MoO₇}.

Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-73-00177).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Grzhegorzhevskii K. V et al. Fundamental Aspects of Xanthene Dye Aggregation on the Surfaces of Nanocluster Polyoxometalates: H= to J=Aggregate Switching // Chem. – A Eur. J. 2020. Vol. 26, № 25. P. 5685–5693.
- 2. Grzhegorzhevskii K. V et al. Prerequisites and prospects for the development of novel systems based on the Keplerate type polyoxomolybdates for the controlled release of drugs and fluorescent molecules // Russ. Chem. Bull. 2020. Vol. 69, № 4. P. 804–814.

УДЕЛЬНАЯ ПОГЛОЩАЕМАЯ МОЩНОСТЬ БИОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ЦЕПОЧЕК МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ SPECIFIC ABSORPTION RATE OF BIOMINERALIZE CHAINS OF MAGNETIC NANOPARTICLES

Губанова Е.М.¹, Усов Н.А.^{1,2}, Эпштейн Н.Б.¹ Gubanova E.M.¹, Usov N.A.^{1,2}, Epshtein N.B.¹

¹ Россия, Национальный исследовательский ядерный университет "МИФИ", elizaveta.gubanova.1995@mail.ru ² Россия, ИЗМИРАН, usov@obninsk.ru

Наночастицы-магнетосомы, синтезируемые в природе магнитотактильными бактериями, весьма перспективны для применения в магнитной гипертермии для лечения рака [1, 2]. Магнетосомы обладают идеальной кристаллической структурой, имеют квазисферическую форму и узкое распределение частиц по размерам. Химический состав магнитосом близок к высокочистому магнетиту Fe₃O₄, с намагниченность насыщения *M*_s = 450 ед/см³, и константой кубической магнитной анизотропии *K*_c = -10⁵ эрг/см³ [1].

В данной работе с помощью решения стохастического уравнения Ландау-Лифшица вычисляется удельная поглощаемая мощность в переменном магнитном поле ансамблей квазиодномерных цепочек магнетосом в зависимости от размеров частиц D, расстояния между ними a, и угла внешнего магнитного поля по отношению к оси цепочек. Показано, что сильное мането- дипольное взаимодействие между частицами цепочки приводит к перемагничиванию цепочек в унисон, реализации почти прямоугольной частотной петли гистерезиса, и как следствие, к большой удельной поглощаемой мощности (УПМ) ансамбля при умеренных частотах f и малых амплитудах переменного поля H_0 . Однако, при заданном H_0 и диаметре частиц D существует критическое расстояние между частицами цепочки, $a_c(H_0, D)$, такое, что при $a < a_c$ перемагничивание цепочки невозможно. Поэтому зависимость УПМ от отношения a/D имеет колоколо- образный вид, показанный на Рис. 1.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 1 Зависимость удельной поглощаемой мощности от среднего рассотяния между частицами в цепоках магнитосом для различных диаметров: 1) D = 20 нм, 2) D = 30 нм, 3) D = 40 нм, 4) D = 50 нм

Значение УПМ достигает максимума при (*al D*)_{max} = 1.5, 1.85, 2.2 и 3.6 для частиц с диаметрами D = 20, 30, 40 и 50 нм, соответственно. После достижения максимума значение УПМ резко уменьшается почти до нуля. Интересно отметить также, что максимальное значение УПМ слабо зависит от диаметра частиц. Из Рис. 1 также следует, что для разреженного ориентированного ансамбля цепочек возможно получить достаточно высокие значения УПМ ~ 350 – 400 Вт/г уже в переменном магнитном поле с амплитудой $H_0 = 50$ Э.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Gandia D., Gandarias L., Rodrigo I., et. al., Unlocking the Potential of Magnetotactic Bacteria as Magnetic Hyperthermia Agents//Small, 2019, volume 15, № 41, p.1902626.
- Le Fèvre R., Durand-Dubief M., Chebbi I., et. al., Enhanced antitumor efficacy of biocompatible magnetosomes for the magnetic hyperthermia treatment of glioblastoma//Theranostics, 2017 volume 7, № 18, p. 4618.

ПОЛУЧЕНИЕ И СТРУКТУРА ТОНКИХ ГЕТЕРОЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК INGAASP/SI PREPARATION AND STRUCTURE OF THIN HETEROEPITAXIAL INGAASP/SI FILMS

Девицкий О.В.^{1,2}, Никулин Д.А.²

Devitsky O.V., Nikulin D.A.

¹ Россия, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук,

v2517@rambler.ru

² Россия, Северо-Кавказский Федеральный университет, dmitnikul@gmail.com

Многокомпанентные полупроводниковые твердые растворы (TP) соединений A³B⁵ (InGaAsP, GaInSbAsP) достаточно перспективны для применения в современной фотонике и оптоэлектронике. Основными методами их получения гетероэпитаксиалных пленок In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y} являются жидкофазная эпитаксия (ЖФЭ) [1], метод зонной перекристаллизации градиентом температуры (3ПГТ) [2] и молекулярно-лучевая эпитаксия (МЛЭ) [3]. Все перечисленные методы предполагают высокие температуры получения пленок и гетероструктур многие составы ТР соединений A³B⁵. Это значит, в свою очередь, что в большинство составов In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y} при температурах

более 600 °С могут быть неустойчивыми и распадаются на периодические структуры с чередующимся составом [4].

Интересным альтернативным методом получения пленок In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y} в настоящее время является метод импульсного лазерного напыления (ИЛН) [5]. Сущность ИЛН заключается в распылении мишени заданного состава лазерными импульсами и послсдующсм осаждении распыленных частиц на подложке. Преимуществами ИЛН по сравнению с методами ЖФЭ, ЗПГТ и МЛЭ является снижсние температуры получения, точный контроль сотава и толщины пленки, а также её высокое качество. В данной работе приведены результаты исследования структуры тонких пленок In_{0.47}Ga_{0.53}As_{0.83}P_{0.13}, полученных на монокристаллических подложках кремния ориентации 100. Состав гетероструктуры In_{0.47}Ga_{0.53}As_{0.83}P_{0.13} был выбран с учетом того, что он являетяся являетяся абсолютно неустойчивым TP при температурах от 900 К [4].

ИЛН тонких гетероэпитаксиальных пленок In_xGa_{1-x}As_yP_{1-y} проводилось с применением комбинированной установки ионно-лучевого и ИЛН [6]. Процесс ИЛН осуществлялся распылением вращающейся мишени In_{0.47}Ga_{0.53}As_{0.83}P_{0.13} лазерным излучением второй гармоники AYG:Nd³⁺-лазера при остаточном давлений газов 5×10⁻⁴ Па. Плотность энергии лазерного импульса составляла от 3 Дж/см² при длительности импульса в 15 нс и частоте повторения импульсов 15 Гц. Расстояние от поверхности мишени до сапфировой подложки составляло 40 мм, температура подложки составляла 350 °C. Мишень фомировалась методом холодного изостатического прессования из шифты, полученной смешением порошков GaP, GaAs и InAs дисперсностью частиц до 76 мкм. В качестве подложек изспользовался монокристаллический кремний марки КЭФ с ориентациией (100).

Для исследования морфологии поверхности применялся сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Jeol JSM-6010 LA. При контроле стехиометрического состава пленки с использованием энергодисперсионной приставки растрового электронного микроскопа, выполнялась рентгенограмма в характеристических точках наблюдаемой границы напыленного слоя. Дополнительно применяется метод картирования поверхности, позволяющий изучить распределение массовой доли химических элементов по поверхности образца для характеризации протекаемых процессов при эпитаксии.

На рис.1 представлена микрофотография поверхности гетероэпитаксиальной пленки In_{0.47}Ga_{0.53}As_{0.83}P_{0.13}/Si в поляризованном свете. Из рис.1 видно, что на поверхности пленки присутсвует небольшое количество микрокапель. Результаты энергодисперсионного анализа показали микрокапли состоят из металлического галлия. Средний размер микрокапель находится в пределах 230-300 нм (рис.2).



Рис.1 Микрофотография поверхности гетероэпитаксиальной пленки In_{0.47}Ga_{0.53}As_{0.83}P_{0.13}/Si в поляризованном свете (увеличение x100, размерная линейка 10мкм) (A) и CЭМ-изображение поверхности тонкой пленки с микрокаплями на поверхности.

Результаты рентгеновского микроанализа, представленные на рис.2, свидетельствуют о том, что состав тонкой гетероэпитаксиальной пленки пленки соответствует исходному составу мишени In_{0.47}Ga_{0.53}As_{0.83}P_{0.13}.



Рис.2 Энергодисперсионный анализ и оптическое микрофото в поляризованном свете (увеличение x100, размерная линейка 10мкм).

Из вышесказанного можно сделать вывод о том, что метод импульсного лазерного напыления является достаточно перспективным для получения многокомпонентных полупроводниковых соединений A³B⁵ в штроких диапозонах составов и температур. Дальнейшие эксперименты должны быть связаны с получением пятикомпонентных соединений, а снижения плотности и размеров микрокапель на поверхности пленок.

Работа выполнена в рамках ГЗ «Разработка и создание полупроводниковых гетероинтерфейсов на основе многокомпонентных материалов для устройств СВЧ-электроники и фотоники» номер гос. регистрации АААА-А19-119040390081-2.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Альперович В.Л., Болховитянов Ю.Б., Чикичев С.И., Паулиш А.Г., Терехов А.С., Ярошевич А.С. Эпитаксиальный рост, электронные свойства и фотокатодные применения напряженных псевдоморфных слоев InGaAsP/GaAs // Физика и техника полупроводников, 2001. том 35, вып. 9. с. 1102-1110.
- Lunin, L.S., Lunina, M.L., Alfimova, D.L., Pashchenko, A.S., Pashchenko, O.S., Bogatov, N.M. AlGalnSbAs Solid Solutions Grown on InAs Substrates by Zone Recrystallization with a Temperature Gradient (2020) Semiconductors, 54 (7), pp. 759-764.
- 3. Ryuji Oshima, Kikuo Makita, Hidenori Mizuno, Hidetaka Takato, Koji Matsubara, Takeyoshi Sugaya MBEgrown InGaAsP solar cells with 1.0 eV bandgap on InP(001) substrates for application to multijunction solar cells // Japanese Journal of Applied Physics, Volume 54, 08KE10.
- Л.С. Вавилова, В.А. Капитонов, А.В. Мурашова, Н.А. Пихтин, И.С. Тарасов, И.П. Ипатова, В.А. Щукин, Н.А. Берт, А.А. Ситникова Спонтанно формирующиеся периодические InGaAsP-структуры с модулированным составом // Физика и техника полупроводников. 1999, том 33, вып. 9. с. 1108-1110.

- L.S. Lunin, M.L. Lunina, O.V. Devitsky, I.A. Sysoev Pulsed laser deposition of Al_xGa_{1-x}As and GaP thin films onto Si substrates for photoelectric converters // Semiconductors. Volume 51, Issue 3, 2017. pp. 387–391.
- Девицкий О.В., Касьянов И.В., Сысоев И.А. Применение комбинированной установки ионнолучевого и импульсного лазерного излучения для получения солнечных элементов на основе тонких пленок GaP и GaAs на Si // Наноструктурированные материалы и преобразовательные устройства для солнечной энергетики (NanoSolar-2018): Сборник трудов VI Всероссийской научной конференции (19-20 октября 2018 г., Чебоксары) / под ред. А.В. Кокшиной, А.В. Смирнова, В.Д. Кочакова, Е.И. Терукова, А.В. Бобыля. Чебоксары, 2018. С. 120–123.

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ SIO₂-ПОКРЫТИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ FE₃O₄ НА УРОВЕНЬ ИММОБИЛИЗАЦИИ Phlip

EFFECT OF SILICA-COATING OF FE₃O₄ MAGNETIC NANOPARTICLES ON PHLIP-IMMOBILIZATION LEVEL

Дёмин А.М.¹, Першина А.Г.^{2,3}, Краснов В.П.^{1,4}

Demin A.M., Pershina A.G., Krasnov V.P.

¹ Россия, Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН, demin@ios.uran.ru ² Россия, Сибирский государственный медицинский университет, allysyz@mail.ru ³ Национальный исследовательский Томский политехнический университет, allysyz@mail.ru ⁴ Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, ca@ios.uran.ru

Магнитные наночастицы (МНЧ) часто используют в синтезе материалов биомедицинского назанчения, в первую очередь, МРТ-визуализирующих и терапевтических агентов [1-3], систем фармацевтической доставки противоопухолевых средств [4]. На основе МНЧ ведётся разработка биосенсоров для диагностики различных заболеваний [5], материалов для сепарации клеток и молекул [6,7], а также мечения клеток [8,9]. В настоящее время огромное внимание уделяется повышению эффективности препаратов за счёт их конъюгации с векторными молекулами. Как правило, специфичность накопления векторных биомолекул (RGD пептидов, фолиевой кислоты и др.) в опухолевых тканях обеспечивается их связыванием с рецепторами, экспрессированными на поверхности опухолевых клеток. Ещё одним отличительным свойством опухолевых тканей является закисление межклеточного матрикса. pH зависимый встраивающийся пептид (pHLIP) [2] обладает способностью встраиваться в мембрану клетки при пониженной pH среды и поэтому может быть использован для направленной доставки контрастных меток или терапевтических средств в опухолевые ткани. Ранее нами впервые получены наноконьюгаты МНЧ с pHLIP и подробно изучены особенности их накопления в опухолях в экспериментах *in vitro* и *in vivo* [2,10].

Цель данного исследования состоит в разработке метода нанесения тонкого SiO₂-покрытия на наночастицы Fe₃O₄, полученные методом осаждения, и их модификации 3-аминопропилсиланом (APS), pHLIP, а также качественная и количественная оценка эффективности иммобилизации данного пептида на них в сравнении с модификацией MHЧ без SiO₂-покрытия.

В работе использованы MNPs на основе Fe₃O₄ (9 нм), полученные методом соосаждения из растворов солей Fe²⁺ и Fe³⁺ [3,9] (Рис.1). Слой аморфного SiO₂ наносят золь-гель методом с использованием, например, тетраметил ортосиликатов (TMOS). Для получения нанокомпозитов «cor-shell» типа с равномерным покрытием исходные наночастицы перед добавлением силирующего агента стабилизируют, например, лимонной кислотой или цетилтриметиламмоний бромидом. В данном исследовании впервые в аналогичных целях использована *N*-

фосфонометилиминодиуксусная кислота (PMIDA), ранее нами применяемая для получения стабильных водных коллоидных растворов МНЧ [10,11] (Рис.1).

В данной работе сделан акцент на получении частиц с тонким SiO₂-покрытием, не приводящем к значительному увеличению размеров исходных МНЧ. Так, покрытие на МНЧ получено при использовании 1.5 кратного мольного избытка TMOS по отношению к МНЧ, стабилизированных PMIDA (MNPs-PMIDA) (Pис.1). APS-модификацию МНЧ с SiO₂-покрытием и без проводили по аналогии с ранее разработанными методиками [2,10,11]. После нанесения слоя SiO₂ на MNPs-PMIDA средний диаметр частиц по данным сканирующей электронной спектроскопии (SEM) увеличивался до 19 нм. Показано, что нанесение SiO₂ покрытия на PMIDA-модифицированные MNPs с последующей их функционализацией APS позволяет значительно увеличить удельную площадь (до 203 м²/г по данным метода BET) и количество аминогрупп (до 1.1 ммоль/г по данным CHN-элементного анализа) на поверхности получаемых MNPs по сравнению с наноматериалами, синтезированными без предварительного SiO₂-покрытия.



Рис. 1 Схема синтеза наноконъюгата pHLIP и МНЧ

В результате, это приводит к значительному увеличению степени иммобилизации EMCS и пептида (до 22 мкмоль pHLIP в расчёте на г MHЧ) в MNP@SiO₂-pHLIP, что превосходит в 1.6 раза лучшие результаты, полученные на основе APS-модифицированных MHЧ без дополнительного SiO₂-покрытия (MNP-pHLIP) [2,10]. Нанесение SiO₂-покрытия, иммобилизацию APS, EMCS и pHLIP подтверждали данными ИК спектроскопии (Рис. 2) и CHN-элементного анализа.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 2 (а) ИК спектры MNP-pHLIP и MNP@SiO₂-pHLIP (и для сравнения исходного pHLIP). (б) Изображение СЭМ и (в) DLS MNP@SiO₂-pHLIP

Средний диаметр частиц MNP@SiO₂-pHLIP по данным SEM был 24 нм (Рис. 2). Гидродинамический диаметр (*D*₁) pHLIP-модифицированных частиц в воде и солевом фосфатном буферном растворе (pH 7,4) (PBS) по данным метода динамического рассеяния света составил порядка 140-160 нм (Рис. 2) и соответствовал размерам ранее полученных частиц, но без нанесения дополнительного SiO₂-покрытия [2,10]. Коллоидный раствор наночастиц в PBS оставался стабильным и при температуре 37 °C, что свидетельствует о сохранении размерных параметров частиц в условиях, необходимых для проведения экспериментов *in vitro* и *in vivo*.

Полученные материалы могут представлять интерес для разработки на их основе эффективных рНчувствительных контрастных агентов для МРТ диагностики рака.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 18-015-00319). Характеристику синтезированных наночастиц методами ИК спектроскопии и СНN-элементного анализа проводили в рамках темы государственного задания (АААА-А19-119011790130-3) с использованием оборудования Центра коллективного пользования «Спектроскопия и анализ органических соединений» (ЦКП «САОС», ИОС УрО РАН).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Tong S., Zhu H., Bao G., Magnetic iron oxide nanoparticles for disease detection and therapy // Materials Today, 2019, Vol. 3. P. 86–99.
- Pershina A.G., Brikunova O.Ya., Demin A.M., Shevelev O.B., Razumov I.A., Zavjalov E.L., Malkeyeva D., Kiseleva E., Krakhmal' N.V., Vtorushin S.V., Yarnykh V.L., Ivanov V.V., Pleshko R.I., Krasnov V.P., Ogorodova L.M., pH-triggered delivery of magnetic nanoparticles depends on tumor volume // Nanomedicine: NBM, 2020, Vol. 23. Article 102086.
- 3. Demin A.M., Pershina A.G., Ivanov V.V., Nevskaya K.V., Shevelev O.B., Minin A.S., Byzov I.V., Sazonov A.E., Krasnov V.P., Ogorodova L.M., 3-Aminopropylsilane-modified iron oxide nanoparticles for contrastenhanced magnetic resonance imaging of liver lesions induced by Opisthorchis felineus // Inter. J. Nanomed., 2016, Vol. 11. P. 4451–4463.
- 4. Kralj S., Potrč T., Kocbek P., Marchesan S., Makovec D., Design and fabrication of magnetically responsive nanocarriers for drug delivery // Curr. Med. Chem., 2017, Vol. 24. 454–469.
- 5. Rocha-Santos T.A.P., Sensors and biosensors based on magnetic nanoparticles // Trends Anal. Chem., 2014, Vol. 62. P. 28–36.
- 6. Borlido L., Azevedo A.M., Roque A.C.A., Aires-Barros M.R., Magnetic separations in biotechnology // Biotechnol. Adv., 2013, Vol. 31. P. 1374–1385.

- 7. Savvateeva M.V., Demin A.M., Krasnov V.P., Belyavsky A.V., Magnetic stromal layers for enhanced and unbiased recovery of co-cultured hematopoietic cells // Anal. Biochem., 2016, Vol. 509. P. 146–155.
- 8. Jasmin, Torres de Souza G., Louzada R.A., Rosado-de-Castro P.H., Mendez-Otero R., Campos de Carvalho A.C. Tracking stem cells with superparamagnetic iron oxide nanoparticles: perspectives and considerations // Inter. J. Nanomed., 2017, Vol. 12. P. 779–793.
- Demin A.M., Mekhaev A.V., Kandarakov O.F., Popenko V.I., Leonova O.G., Murzakaev A.M., Kuznetsov D.K., Uimin M.A., Minin A.S., Shur V.Ya., Belyavsky A.V., Krasnov V.P., L-Lysine-modified Fe₃O₄ nanoparticles for magnetic cell labeling // Colloids Surf., B, 2020, Vol. 190. 110879.
- Demin A.M., Pershina A.G., Nevskaya K.V., Efimova L.V., Shchegoleva N.N., Uimin M.A., Kuznetsov D.K., Shur V.Ya., Krasnov V.P., Ogorodova L.M., pHLIP-modified magnetic nanoparticles for targeting acidic diseased tissue // RSC Adv., 2016, Vol. 6. P. 60196–60199.
- 11. Demin A.M., Nizamov T.R., Pershina A.G., Mekhaev A.V., Uimin M.A., Minin A.S., Zakharova A.A., Krasnov V.P., Abakumov M.A., Zhukov D.G., Savchenko A.G., Schetinin I.V., Majouga A.G., Immobilization of the pH-low insertion peptide onto SiO₂/aminosilane-coated magnetite nanoparticles // Mendeleev Commun., 2019, Vol. 29. P. 631–634.

ВЛИЯНИЕ МЕТОДОВ СПЕКАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ И ПОРИСТОСТЬ МАТЕРИАЛА С ГРАДИЕНТНОЙ РАЗНОУРОВНЕВОЙ ПОРИСТОСТЬЮ НА ОСНОВЕ А-FE₂O₃ THE EFFECTS OF DIFFERENT SINTERING TECNIQUE ON MORFOLOGY AND POROSITY OF MATERIALS WITH A

GRADIENT MULTILEVEL POROSITY

Демиров А.П., Блинков И.В., Колесников Е.А., Седегов А.С., Кусков К.В. Demirov A.P., Blinkov I.V., Kolesnikov E.A., Sedegov A.S., Kuskov K.V. *Россия, НИТУ «МИСиС», apdemirov@gmail.com*

α-Fe₂O₃ является перспективным материалом для фотокатализаторов [1] и фотоэлектродов [2]. Этих областях эффективность процесса зависит от поглощательной способности и реакционной поверхности материала [3]. Один из способов увеличения поглощательной способности – это создание материала с размерами пор около 35 нм [4]. Однако, в этом случае смачиваемость материала жидкостью снижается из-за эффекта Касси [5]. Этот недостаток может быть устранен путем создания материала с градиентной разноуровневой пористостью: с одной стороны будут образованы нанопоры, которые позволят увеличить поглощательную способность материала, а с другой субмирокпоры, увеличивающие смачиваемость и, следовательно, реакционную поверхность. В данной работе рассматриваются различные методы спекания порошков различной дисперсности.

Образцы были получены послойным спеканием порошков α-Fe₂O₃ двух фракций: со средним размером частиц 12 нм и 971 нм. Частицы порошка субмикронной фракции представляют сбой наноструктурные полые микросферы. В работе [6] описаны способы и режимы получения порошков. Спекаемые послойно порошки предварительно прессовались при нагрузке 30 МПа Образцы серии МП900 были порошков различной дисперсности в муфельной печи при температуре 900 °C в течение 15 минут. Образцы серии ГП900 спекались при той же температуре в течение 10 минут при постоянной нагрузке 10 МПа. Образцы серий ИПС700, ИПС750, ИПС800, ИПС900 были получены методом искрового плазменного спекания (ИПС) при температурах 700, 750, 800 и 900 °C соответственно время выдержки составляло 3 минуты, постоянная нагрузка 10 МПа. Морфология спеченных образцов исследовались методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Vega Tescan 3. Фазовый анализ производился на дифрактометре «Дифрей-401». Плотность определялась гидростатическим и пикнометрическим методами. Гидростатическая плотность измерялась на установке AND AD-

1653 общая пористость рассчитывалась по ГОСТ 18898-89. Пикнометрическая плотность определялась на установке Ultrapycnometer-1000, Quantachrome Instruments.

На рис. 1 приведено изображение переходной зоны спеченного образца. В обеих областях частицы сохранили свою форму.



Рис. 1 Снимок переходной зоны спеченного образца

Морфология в микробласти существенно зависит от способа и температуры спекания (рис. 2). Между субмикронными частицами в образцах МП900 (рис. 2А); ГП900 (рис. 2Б) и ИПС700 (рис. 2В) существенных различий не наблюдалось. Частицы сохранили свою форму, между ними не наблюдается перешейков, что сказывается на прочности образцов. В образце ИПС750 (рис. 2Г) достигается структура, в которой частицы сохраняют свою форму и между ними наблюдаются перешейки, также заметны поры с размером около 350 нм. При увеличении температуры спекания в методе ИПС (образцы ИПС800 (рис. 2Д) и ИПС900 (рис. 2Е)) наблюдается уплотнение структуры и деградация полых микросфер. В нанообласти (рис. 3) у всех образцов заметно образование перешейков между частицами. Однако в образцах ИПС800 (рис. 3Д) и ИПС900 (рис. 3Е) размер частиц существенно увеличился до размеров порядка 1 мкм. Существенное отличие в морфологии образцов, полученных методом ИПС, связаны с тем, что нагрев порошка происходит путем пропускания импульсного тока. Это приводит к локальному перегреву в области контакта частиц и, следовательно, увеличению кинетики спекания. При этом с ростом температуры эффект локального перегрева увеличивается ввиду полупроводникового типа проводимости α-Fe₂O₃.



Рис. 2 Изображение микрообласти образцов (А -МП900; Б – ПП900; В – СПС700; Г – СПС750; Д – СПС800; Е – СПС900)

Фазовый анализ в микрообласти и нанообласти (рис. 4) показал, что фазовый состав полученных образцов соответствует исходному.

Общая пористость также зависит от способа и режима получения материала (рис. 5). В нанообласти в образцах МП900; ГП900 и ИПС700 пористость около 55 %, а в микрообласти — порядка 50 %. При увеличении температуры до 900 °C в методе ИПС происходит заметное снижение пористости в двух областях: с 55 до 15 % в нанообласти и с 50 до 17 % в микрообласти. Эти данные согласуются с приведенными изображениями (рис. 2 и 3) на которых также заметно, что уплотнение материала в двух областях происходит при увеличении температуры в методе ИПС до 750 °C. Также заметно, что в образце ИПС700 пористость в наннобласти несколько больше, чем в микрообласти, а в образце ИПС900 — наоборот. Что также связано с полупроводниковым типом проводимости материала.

Таким образом, получены материалы с градиентной разноуровневой пористостью из порошков α-Fe₂O₃ 3 способами: косвенным нагревом формовки без приложения нагрузки (МП900); косвенным нагревом формовки в графитовой матрице с приложением нагрузки (ГП900) и прямым нагревом формовки в графитовой матрице при постоянной нагрузке (ИПС). Установлено, что при прямом нагреве удаётся достичь более плотные структуры при меньших температурах и времени спекания. Заметное уплотнение в образце ИПС750 относительно образца ИПС700 связывается с экспоненциальным увеличением электропроводности материала с ростом температуры и, следовательно, увеличению степени локального перегрева.

Работа выполнена при поддержке Фонда содействия инновациям в рамках программы «УМНИК», договор от 29 мая 2019 г № 14072ГУ/2019



Рис. З Изображение нанообласти образцов (А -МП900; Б – ГП900; В – СПС700; Г – СПС750; Д – СПС800; Е – СПС900)



Рис. 4 Дифрактограммы микро-(слева) и нанообласти (справа) исходных порошков и образцов



Рис. 5 Зависимость общей пористости материала от способа получения

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Yan Pengwei, Shen Jimin, Yuan Lei et al. Catalytic ozonation by Si-doped α-Fe₂O₃ for the removal of nitrobenzene in aqueous solution//Separation and Purification Technology, 2019, V. 228.
- 2. Kumar M., Ravi G., Ravichandran S. et al Electrochemical and photoelectrochemical water oxidation of solvothermally synthesized Zr-doped α-Fe₂O₃ nanostructures//Applied Surface Science, 2018, V. 471.
- 3. Gerardo Colyn Towards the hydrogen production by photocatalysis//Applied Catalysis A: General, 2016, V. 518.
- 4. С.И. Покутний Поглощение света на электронных и позитронных состояниях в квазинульмерных наносистемах//Журнал технической физики, 2013, том 83, вып. 11
- 5. Н.П. Клочко, Е.С. Клепикова, В.Р. Копач и др. Управление гидрофобностью наноструктурированных слоев оксида цинка, изготавливаемых методом импульсного электроосаждения//Физика и техника полупроводников, 2016, том 50, вып. 3
- Демиров А.П., Блинков И.В., Аникин В.Н., Юдин А.Г Получение материала с градиентной разноурвневой пористостью методом горячего прессования порошков Fe₂O₃ различной дисперсности//Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии»; Сборник материалов, 2019, том I.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНОГО УПОРЯДОЧЕНИЯ ОЛИГОИМИДОВ ВБЛИЗИ ПОВЕРХНОСТИ ГРАФЕНА МЕТОДОМ ПОЛНОАТОМНОГО КОМПЬЮТЕРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ STUDY OF OLIGOIMIDES STRUCTURAL ORDERING NEAR THE GRAPHENE SURFACE USING ALL-ATOM COMPUTER SIMULATIONS

Добровский А.Ю., Назарычев В.М., Люлин С.В. Полоцкий А.А., Ларин С.В. Dobrovskiy A.Yu., Nazarychev V.M., Lyulin S.V., Polotsky A.A., Larin S.V. *Россия, Институт высокомолекулярных соединений РАН, aleksey_dobrovsky@mail.ru*

На сегодняшний день известно, что структурное упорядочение полимерных цепей друг относительно друга может приводить к изменению механических свойств полимеров при их деформации в разных направлениях [1]. Исследование процессов, происходящих при структурном упорядочении, является необходимым для создания материалов с контролируемыми свойствами. Для получения таких материалов широко используются нанокомпозиты на основе полиимидов (ПИ), химическая структура которых содержит гетероциклические и ароматические фрагменты, с добавлением графена. Графен состоит из ароматических углеродных колец и при взаимодействии с ароматическими фрагментами полимерных цепей может вызывать их упорядочение. Таким образом, используя нанокомпозиты с добавлением графена можно получать материалы с контролируемыми свойствами цепей полимера относительно главных осей графена. Однако механизм упорядочения полимерных цепей вблизи графена и выбор направления их упорядочения изучены недостаточно, не смотря на то, что такие эффекты могут оказывать существенное влияние на механические свойства исследуемых материалов.

В данной работе для изучения структурного упорядочения вблизи поверхности графена ряда полиимидов, разработанных в Технологическом Университете Дельфта (Нидерланды) [2], было выполнено компьютерное моделирование методом молекулярной динамики с использованием полноатомных моделей. Исследуемые ПИ BPDA-P3, aBPDA-P3 **ODPA-P3** И имеют фрагмент 1,4-*бис*[4-(4одинаковый диаминный аминофенокси)феноксибензол (РЗ) и различные диангидридные фрагменты на основе 3.3',4,4'бифенилтетракарбоновой (BPDA), 2,3',3,4'-бифенилтетракарбоновой (aBPDA) и 3,3',4,4'-оксидифталиевой (ODPA) кислот (Рис. 1). Компьютерное моделирование рассматриваемых систем проводилось из нескольких начальных конфигураций в широком диапазоне температур 300-600 К.



Рис. 1 Химическая структура повторяющегося звена полиимидов ВРDA-P3, aBPDA-P3 и ODPA-P3.

Поскольку изучение молекулярных механизмов, ответственных за структурное упорядочение длинных полимерных цепей по отношению к главным осям графена, является сложной задачей, на первом этапе было выполнено исследование структурного упорядочения цепей в более простых системах, содержащих мономерные и димерные молекулы ПИ. При этом рассматривались ячейки моделирования, содержащие 1, 2 или 3 слоя

олигомерных цепей, для изучения механизма распространения упорядочения цепей от приповерхностного слоя, испытывающего влияние графена, к слоям полимера, расположенным на большем расстоянии от поверхности наполнителя.

Было обнаружено, что упорядочение *мономерных* молекул всех рассматриваемых ПИ при температурах выше 350 К не наблюдается. Однако при более низких температурах подвижность цепей как целого значительно уменьшается, что приводит к их «замораживанию» вблизи положения, соответствующего случайной начальной конфигурации системы. Впоследствии происходит некоторое упорядочение, вероятно, за счет колебательных движений отдельных малых фрагментов остова цепи и их подстройки относительно друг друга.

При исследовании упорядочения *димерных* молекул было установлено, что цепи кристаллизующегося ВРDA-P3 и кристаллизующегося при добавлении графена ODPA-P3 ориентируются вдоль выделенного направления — одной из главных осей графена. При этом начальная конфигурация системы случайным образом влияет на то, вдоль какой из осей графена будут выстраиваться цепи олигоимидов. Стоит отметить, что упорядочение димерных молекул аморфного ПИ аВРDA-P3 практически не наблюдается, что может быть связано с наличием конформационного изгиба в химической структуре его диангидридного фрагмента.

Для систем с двумя и тремя слоями олигоимидов на поверхности графена установлено, что цепи BPDA-P3 и ODPA-P3 ориентируются вдоль одной из главных осей графена не только в первом, но и в последующих слоях, при этом направление упорядочения в разных слоях оказывается одинаковым. Таким образом, приповерхностный к графену слой оказывает непосредственное влияние на направление упорядочения цепей, расположенных в последующих слоях рассматриваемой системы.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку Российского Фонда Фундаментальных Исследований в рамках договора № 18-29-19123 мк. Компьютерное моделирование проведено с использованием вычислительных ресурсов кластера ИВС РАН, оборудования центра коллективного пользования сверхвысокопроизводительными вычислительными ресурсами МГУ имени М.В. Ломоносова, центра коллективного пользования «Комплекс моделирования и обработки данных исследовательских установок мега-класса» НИЦ «Курчатовский институт» (субсидия Минобрнауки, идентификатор работ RFMEFI62117X0016), http://ckp.nrcki.ru/ и суперкомпьютеров МСЦ РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Larin, S. V., Nazarychev, V. M., Dobrovskiy, A. Y., Lyulin, A. V., Lyulin, S. V., Structural ordering in SWCNTpolyimide nanocomposites and its influence on their mechanical properties // Polymers, 2018, V. 10. №. 11. P. 1245.
- 2. Dingemans, T. J., Mendes, E., Hinkley, J. J., Weiser, E. S., StClair, T. L., Poly (ether imide) s from diamines with para-, meta-, and ortho-arylene substitutions: Synthesis, characterization, and liquid crystalline properties // Macromolecules, 2008, V. 41. №. 7. P. 2474-2483.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОСТАТОЧНЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ НАПРЯЖЕНИЙ НА ЗЕРНОГРАНИЧНУЮ ДИФФУЗИЮ В МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУРАХ СИСТЕМЫ МЕДЬ-ВОЛЬФРАМ

ANALYSIS OF THE RESIDUAL STRESS EFFECT ON GRAIN BOUNDARY DIFFUSION IN CU/W NANO-MULTILAYERS

Дружинин А.В.^{1,2,3}, Рейнганс Б.², Сиол С.², Страумал Б.Б.^{1,3,4}, Янчак-Руш И.², Йоргенс Л.П.Х.², Канчеллэри К.² Druzhinin A.V., Rheingans B., Siol S., Straumal B.B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H., Cancellieri C.

¹ Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», druzhininsas@mail.ru ² Швейцария, EMPA Swiss Federal Laboratories for Material Science, druzhininsas@mail.ru

³ Россия, Научный центр Российской академии наук в Черноголовке (НЦЧ РАН), druzhininsas@mail.ru ⁴ Германия, Karlsruhe Institute of Technology (KIT), straumal@issp.ac.ru

В двумерных материалах, таких как тонкие наноструктурированные пленки и многослойные структуры, термическая стабильность микроструктуры и ее эволюция при отжиге в интервале низких температур (кинетика типа С *T* < 0.5 *T*_{пл}: коэффициент зернограничной диффузии значительно больше коэффициента объемной диффузии) преимущественно определяется диффузией вдоль внутренних границ раздела, таких как границы зерен и межфазные границы раздела [1,2]. Контроль диффузионного потока вдоль внутренних границ представляет собой инструмент для создания заданной микроструктуры [3–5], тем самым варьируя свойства получаемого материала. Вместе с тем, кинетика диффузионных явлений является определяющей в процессах деградации первоначальной микроструктуры материала: например, превращение тонкопленочных многослойных структур в нанокомпозит, движимое эффектами смачивания внутренних границ раздела [6–8].

Как правило, тонкие наноструктурированные пленки после осаждения на подложку (например, методом магнетронного распыления мишени) обладают значительными остаточными механическими напряжениями [8]. Возникновение остаточных механических напряжений связано как с несоответствием межплоскостных расстояний кристаллографических плоскостей подложки и напыляемой пленки, так и с особенностями конкретного механизма роста. Отличительным вкладом в напряжение состояние является наличие механических напряжений от межфазных границ раздела пленка-подложка (и границ слой-слой для случая многослойных структур) [9]. Возникающее поле механических напряжений в окрестности границы смежных зерен может значительно изменять как кинетику, так и характер движущих сил зернограничной диффузии. В работе [10] было аналитически показано, что наличие механических напряжений у границы зерен может приводить к ускорению или замедлению кинетики диффузионного течения (изменяя энергию активации процесса *E*_A), а градиент напряжений вдоль границы может изменять концентрацию насыщения диффузанта на поверхности пленки. Эти результаты были экспериментально подтверждены в работе [11] при изучении зернограничной диффузии атомов меди в никелевой пленке.

В настоящей работе изучалось влияние остаточных механических напряжений на кинетику зернограничной диффузии в многослойных структурах системы медь-вольфрам: экспериментальное определение величины коэффициента зернограничной диффузии атомов меди в нанослоях вольфрама. В многослойных структурах с толщинами слоев меди и вольфрама < 10 нм наблюдаются высокие остаточные механических напряжения (порядка нескольких ГПа) [8,12]. В течение термического отжига (400-700 °C) происходит диффузия атомов меди по границам зерен нанослоев вольфрама; при этом релаксация остаточных механических напряжений сопровождается локализованным оттоком меди с образованием медных частиц на поверхности многослойной структуры. Таким образом, границы зерен нанослоев вольфрама находятся в изменяющемся во времени поле механических напряжений, которые непосредственно влияют на кинетику процесса, изменяя коэффициент зернограничной диффузии (относительно ненапряженного состояния). В этих условиях становится важным учет влияния остаточных механических напряжений на кинетику диффузионного течения, в том числе при экспериментальном определении параметров коэффициента диффузии (множитель *D*₀ и энергия активации *E*₄).

В данной работе для вычисления коэффициента диффузии в рамках кинетики типа С использовалась диффузионная модель, основанная на модели Хванга-Баллуффи [13], которая учитывает наличие остаточных механических напряжений и их зависимость от времени отжига. Выражение для концентрации диффузанта на поверхности пленки в рамках модели Хванга-Баллуффи имеет следующий вид:

$$c_s(t) = c_0 \frac{k''}{k'} [1 - \exp(-St)],$$
 (1)

где

$$S = \frac{\delta}{\delta_s} \frac{\mathbf{2}D_b}{k''dh}$$
⁽²⁾

$$D_b = D_0 \exp\left(-\frac{E_A}{kT}\right). \tag{3}$$

Переменные *k*´и *k*´´— коэффициенты сегрегации; δ_s — толщина слоя диффузанта на поверхности пленки; 2/*d* — плотность границ зерен в предположении прямоугольной формы зерен; *h* — толщина пленки; *c*₀ — концентрация диффузанта в слое источника.

Для учета остаточных механических напряжений в диффузионной модели в качестве допущения принимается, что градиент напряжений в тонких нанометровых слоях вольфрама (3 и 5 нм) пренебрежительно мал в сравнении со средним значением. В рамках данного допущения основной вклад в кинетику процесса диффузии вносит вариация энергии активации:

$$D_b(\sigma) = D_0 \exp\left(-\frac{E_A^* - \frac{\partial t_i M}{3N_A}}{kT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{E_A^*}{kT}\right) \exp\left(\frac{\sigma_{ii}\Omega}{3RT}\right) = D_b^* \exp\left(\frac{\sigma_{ii}\Omega}{3RT}\right), \tag{4}$$

где $\sigma_{ii} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$ – первый инвариант тензора механических напряжений; Ω – активационный объем процесса диффузии. Энергия активации E_A^* представляет собой энергию активации зернограничной диффузии за исключением добавки от механических напряжений, т.е. $E_A = E_A^* \mp \frac{|\sigma_{ii}|\Omega}{3N_A}$, где знак минус относится к сжимающим, а плюс – к растягивающим остаточным механическим напряжениям в пленке.

Экспериментальное изучение эволюции остаточных механических напряжений в нанослоях вольфрама показало, что напряжения линейно зависят от времени отжига. Дополнительно предполагается, что тензор механических напряжений (плоское напряженное состояние) имеет одну независимую компоненту, т.е. $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma$; $\sigma_{12} = \mathbf{0}$. Исходя из вышеизложенного, первый инвариант тензора механических напряжений как функция времени отжига выражается простой линейной функцией:

$$\sigma_{ii}(t) = 2\sigma(t) = 2(\sigma_0 + bt), \qquad (5)$$

Решение уравнения диффузии в приближении высокой скорости поверхностной диффузии $D_s \gg D_b$ (равномерная концентрация диффузанта на поверхности пленки) и состояния равновесия внутри границы приводит к следующему выражению для поверхностной концентрации атомов диффузанта:

$$c_{s}(t) = c_{0} \frac{k''}{k'} \left[1 - e^{\frac{S}{2Pb} \exp(2P\sigma_{0})} e^{-\frac{S}{2Pb} \exp(2P(\sigma_{0}+bt))} \right],$$
(6)
rge $S = \frac{\delta}{\delta_{c}} \frac{2D_{b}^{*}}{k''dh}; P = \Omega/3RT.$

Для экспериментального анализа коэффициентов зернограничной диффузии меди в нанослоях вольфрама использовался in situ отжиг в электронном оже-спектрометре Physical Electronics PHI-4300 SAM при температурах 400, 500, 600 °C. С равными временными интервалами производилась съемка оже-линий LMM меди и MNN вольфрама, интенсивности которых в дальнейшем использовались для оценки величины c_s(t). На

основе экспериментальных значений $c_s(t)$ с использованием выражения (6) были получены значения коэффициентов диффузии при трех температурах отжига. Рассчитанное значение энергии активации $E_A^* = 0.29$ эВ оказалось значительно меньше значения, полученного с помощью стандартной модели Хванга-Баллуффи $E_A = 0.45$ эВ. Дополнительно было рассчитано значение множителя $D_0 = (3.2 \pm 0.6) \times 10^{-15}$ см²/с.

Основные экспериментальные результаты изложены в работе [14]. Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-90125.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Misra A., Hoagland R.G., Kung H., Thermal stability of self-supported nanolayered Cu/Nb films // Philosophical Magazine, 2004, том 84. C.1021-1028.
- 2. Josell D., Spaepen F., Surfaces, Interfaces, and Changing Shapes in Multilayered Films // MRS Bulletin, 1999, том 24. С.39-43.
- 3. Huber C., Sepehri-Amin H., Goertler M., Groenefeld M., Teliban I., Hono K., Suess D., Coercivity enhancement of selective laser sintered NdFeB magnets by grain boundary infiltration // Acta Materialia, 2019, том 172. С.66-71.
- Cui W., Zhang T., Zhou X., Yu D., Wang Q., Zhao X., Liu W., Zhang Z., Enhanced coercivity and grain boundary chemistry in diffusion-processed Ce13Fe79B8 ribbons // Materials Letters, 2017, том 191. C.210-213.
- 5. Li H., Su X., Tang X., Zhang Q., Uher C., Snyder G.J., Aydemir U., Grain boundary engineering with nanoscale InSb producing high performance In_xCe_yCo₄Sb_{12+z} skutterudite thermoelectrics // Journal of Materiomics, 2017, том 3. C.273-279.
- 6. Troche P., Hoffmann J., Heinemann K., Hartung F., Schmitz G., Freyhardt H.C., Rudolph D., Thieme J., Guttmann P., Thermally driven shape instabilities of Nb/Cu multilayer structures: instability of Nb/Cu multilayers // Thin Solid Films, 1999, том 353. С.33-39.
- 7. Hecker M., Thomas J., Tietjen D., Baunack S., Schneider C.M., Qiu A., Cramer N., Camley R.E., Celinski Z., Thermally induced modification of GMR in Co/Cu multilayers: correlation among structural, transport, and magnetic properties // Journal of Physics D: Applied Physics, 2003, том 36. C.564-572.
- 8. Druzhinin A.V., Ariosa D., Siol S., Ott N., Straumal B.B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H., Cancellieri C., Effect of the individual layer thickness on the transformation of Cu/W nano-multilayers into nanocomposites // Materialia, 2019, том 7. С.100400.
- 9. Cammarata R.C., Surface and interface stress effects in thin films // Progress in Surface Science, 1994, том 46. С.1-38.
- 10. Ostrovsky A., Grain Boundary Diffusion in Thin Films under Stress Field in Kinetic Regime "C" // Defect and diffusion Forum, 1998, том 156. C.249-254.
- 11. Balandina N., Bokstein B.S., Ostrovsky A., Copper Diffusion in Nickel Thin Film under Stresses in the Kinetic Regime "B" // Defect and diffusion Forum, 1998, том 156. С.181-190.
- 12. Cancellieri C., Moszner F., Chiodi M., Yoon S., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H., The effect of thermal treatment on the stress state and evolving microstructure of Cu/W nano-multilayers // Journal of Applied Physics, 2016, том 120. C.195107.
- 13. Hwang J.C.M., Balluffi R.W., Measurement of grain-boundary diffusion at low temperatures by the surface accumulation method. I. Method and analysis // Journal of Applied Physics, 1979, том 50. C.1339-1348.
- 14. Druzhinin A. V., Rheingans B., Siol S., Straumal B.B., Janczak-Rusch J., Jeurgens L.P.H., Cancellieri C., Effect of internal stress on short-circuit diffusion in thin films and nanolaminates: Application to Cu/W nano-multilayers // Applied Surface Science, 2020, том 508. C.145254.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА: СПОСОБЫ СИНТЕЗА, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ SILVER NANOPARTICLES: METHODS OF SYNTHESIS, BIOLOGICAL ACTIVITY AND APPLICATION POSSIBILITY

Дымникова Н.С., Морыганов А.П. Dymnikova N.S., Moryganov A.P.

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, г. Иваново, nsd@isc-ras.ru

Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза — от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. При этом одной из важнейших проблем является синтез достаточно стабильных наночастиц заданного размера, в течение длительного времени сохраняющих высокую химическую или биологическую активность.

Наибольший интерес вызывает разработка нанокомпозитных материалов с иммобилизованными частицами серебра, поскольку одно из важнейших свойств наноразмерного серебра - бактерицидная и антивирусная активность как к грамотрицательным, так и к грамположительным бактериям, а также вирусам, спорам и грибам.

Исследования, проводимые в ИХР РАН, направлены на разработку промышленно реализуемых (ресурсосберегающих и экологически безопасных) технологий синтеза серебросодержащих препаратов и их применения для специальной отделки текстильных материалов. Разработана серия препаратов «Нанотекс», обладающих антимикробными, антигрибковыми и вирулицидными свойствами, а также способы иммобилизации их на текстильных носителях. Научная новизна подхода заключается в реализации приемов регулирования субстантивности биологически активных серебросодержащих гибридных наноматериалов к целлюлозным волокнам посредством оптимизации их состава и условий получения. Для усиления лечебно-профилактических свойств формируемых ультрадисперсных частиц серебра в стабилизирующую оболочку наночастиц введен полимер, обладающий антимикробной активностью и способный регулировать субстантивность НЧ_{Ад} по отношению к целлюлозе. Особенностью препарата «Нанотекс-АВ», в отличие от ионов серебра, является высокий уровень вирулицидных свойств при содержании ультрадисперсных металлических частиц серебра не более 1,9·10⁻³ моль·л⁻¹. Кроме того, выявлена возможность регулировать скорость выхода из материала во внешнюю среду частиц серебра, обеспечивая тем самым необходимый уровень антигрибковой, антимикробной или вирулицидной активности в процессе эксплуатации данного изделия.

Предварительными микробиологическими испытаниями подтверждено, что эти препараты и обработанные им целлюлозные текстильные материалы (нетканое и трикотажное полотна, марля, ткань) обеспечивают высокий уровень антигрибковой и антимикробной активности и полную инактивацию вируса без восстановления его жизнеспособности.

Разрабатываемый ассортимент такой продукции должен способствовать созданию эффективных защитных средств повседневного (маски, одежда первого слоя, перчатки, комплекты постельного белья), косметического, гигиенического и медицинского назначения (перевязочные средства, салфетки и т.д.).

Разработанные антиинфекционные текстильные материалы имеют более высокий уровень антимикробной и вирулицидной активности в готовом изделии при минимальном содержании частиц серебра и более высокую устойчивость биоцидного действия после многократного проведения операций стирки (20 стирок и более). Изготовлены первые опытно-промышленные партии антивирусной хлопчатобумажной ткани и защитных масок, а также антимикробных чулочно-носочных изделий.

СЕЛЕКТИВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМОРФНЫХ МОДИФИКАЦИЙ МNO₂ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКОЙ РАСТВОРОВ КМNO₄ HYDROTHERMAL TREATMENT OF AQUEOUS KMNO₄ FOR THE SELECTIVE SYNTHESIS OF MNO₂ POLYMORPHS

Егорова А.А., Баранчиков А.Е. Eqorova A.A., Baranchikov A.E.

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, a.baranchikov@yandex.ru

Диоксид марганца благодаря своим уникальным физическим и химическим свойствам является основой для создания широкого круга функциональных материалов, в том числе источников постоянного тока, суперконденсаторов, катализаторов и т.д. Данное соединение образует целый спектр полиморфных модификаций, структура и морфология которых во многом определяет область их практического применения. В свою очередь, структура диоксида марганца определяется способом его получения.

Целью данной работы являлась разработка селективного метода синтеза диоксида марганца с заданным фазовым составом (α-, β- и δ-MnO₂), основанного на гидротермальной обработке нейтральных и подкисленных водных растворов KMnO₄ при температурах до 220°С.

Для синтеза диоксида марганца навеску KMnO₄ растворяли в 70 мл дистиллированной воды (pH растворов составлял ~8). Полученный раствор подвергали гидротермальной обработке при температурах 120°, 170°, 220°С в течение 24 ч. Аналогичным способом проводили гидротермальную обработку водных растворов KMnO₄, подкисленных добавлением концентрированной азотной кислоты (pH составил ~1.3).

В работе предложен и успешно реализован селективный метод получения различных полиморфных модификаций диоксида марганца (α-, β-, δ-MnO₂) с высоким выходом (50–100%). Установлено, что в неподкисленных водных растворов перманганата калия при температурах не менее 170°С формируется δ-MnO₂. Формирование α- и β-MnO₂ происходит при гидротермальном синтезе подкисленных растворов КMnO₄. При температуре 120°С формируется однофазный α-MnO₂. При 220°С происходит формирование β-MnO₂, повидимому вследствие фазового превращения α- в β-MnO₂.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (16-13-10399) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СИНТЕЗ МЕДНЫХ НАНОЧАСТИЦ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ SYNTHESIS OF COPPER NANOPARTICLES BY THE CHEMICAL REDUCTION METHOD Ерохина Е.В.

Erokhina E.V.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук Россия, г. Иваново, erochina2007@yandex.ru

В современной нанохимии одной из актуальных задач является синтез наночастиц различных металлов. Перспективным металлом для получения и изучения свойств в наноразмерном состоянии является медь. Уникальность наночастиц меди заключается в их бактерицидном и бактериостатическом действии [1], пониженной токсичности по сравнению с солями меди, что находит применение в медицине. Наночастицы меди при введении в организм стимулируют механизмы регуляции микроэлементного состава и активность антиоксидантных ферментов [2]. Целью работы является получение наноразмерных частиц меди из её различных солей в условиях химического восстановления, установление наиболее перспективной из них для синтеза стабильных наночастиц, обладающих антимикробной активностью. При изучении условий получения нанодисперсных систем нами были использованы методы оптической спектроскопии, потенциометрического титрования и динамического рассеяния света.

В качестве источников ионов меди (II) были использованы: сульфат меди пятиводный, ацетат меди водный и хлорид меди. Все соли имели квалификацию «х.ч.» и не подвергались дополнительной очистке. В данном исследовании стабилизаторами являлись полимер - желатин и органический комплексообразователь — нитрилотриметиленфосфоновая кислота, восстановитель — борогидрид натрия. Процесс проводили в интервале температур 20-40°С. Необходимое значение рН достигалось введением в раствор гидроксида натрия.

С привлечением метода спектрофотометрии доказано образование наночастиц меди, имеющих характеристическую плазмонную полосу поглощения в области 560-590 нм. Оптические спектры поглощения снимались на приборе Agilent 8453 в диапазоне длин волн от 300 до 750 нм. На приборе «Zetasizer Nano ZS» измерен гидродинамический радиус частиц меди, который изменяется в пределах 25-34 нм в зависимости от вида соли. Установлено, что наночастицы с наиболее высоким выходом и узким диапазоном распределения по размерам образуются при использовании в качестве источника катионов ацетата меди (CH₃COO)₂Cu*H₂O.

В ходе эксперимента были проведены кинетические исследования процесса восстановления меди. Показано постепенное повышение оптической плотности в области полосы плазмонного резонанса (560-565 нм) в течение суток, что свидетельствует о накопление наночастиц меди, ответственных за появление данной полосы. Полученные результаты характерны для всех исследуемых солей меди.

На примере подавления роста болезнетворных микроорганизмов показана антимикробная активность синтезируемых НЧ меди.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Бабушкина И.В. Изучение антибактериального действия наночастиц меди и железа на клинические штаммы Staphylococcus aureus. /Бабушкина И.В., Бородулин В.Б., Коршунов Г.В., Пучиньян Д.М.// Саратовский научно-медицинский журнал, 2010, Том 6. № 1. С.11-14.
- 2. Аттестация и применение наночастиц металлов в качестве биологически активных препаратов / И.П. Арсентьева, Е.С. Зотова, Г.Э. Фолманис. и др. // Нанотехника. Спец. выпуск «Нанотехнологиимедицине», 2007, № 2 (10). С. 72-77.

КИНЕТИКА СПЕКАНИЯ ПОРОШКОВ ЧИСТЫХ СО И NI РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ В ПАРАХ СU SINTERING KINETIC OF CO AND NI POWDER IN VAPOR OF CU

Жевненко С.Н., Чернышихин С.В., Петров И.С. Zhevnenko S.N., Chernyshikhin S.V., Petrov I.S.

Россия, Национальный Исследовательский Технологический Университет «МИСиС», zhevnenko@misis.ru

Авторами была сконструирована экспериментальная установка для измерения кинетики спекания и изучения взаимодействия расплавов с твердыми телами (пропитки, смачивания). Установка создана на основе вакуумной ростовой печи (вакуум до 10⁻⁶ мм.рт.ст.), оснащена высокоскоростной камерой (5000 к/с) и системой измерения капиллярных сил на основе датчика силы. Материал нагревателя — графит, питание постоянным источником тока (20 В, 500 А) с терморегулятором. В работе исследовали кинетику спекания порошков никеля и

кобальта различной дисперсности в парах поверхностно-активного металла (Cu) при высоких температурах в интервале 1000 — 1450 °C. Для этого порошки с насыпной плотностью (~50 %) были предварительно спечены в форме цилиндров в атмосфере водорода при температуре 800 °C. В установке производили нагрев и съемку полученных образцов, наблюдая за их усадкой. В камере вместе с пористыми цилиндрами был помещён тигель с медью. Фотографии цилиндров обрабатывали, определяя площадь образцов и ее изменение в процессе изотермической выдержки. Таким образом, были определены кинетические зависимости усадки при различных температурах.

Структуру спеченных образцов изучали методами сканирующей электронной микроскопии, атомносиловой и магнитно-силовой микроскопии, микрорентгеноспектральным анализом.

Анализ влияния паров меди на кинетику спекания порошков никеля и кобальта проводили в рамках теории поверхностных явлений, оценивая эффект меди на поверхностную энергию и диффузионную ползучесть исследуемых металлов [1, 2].

Авторы выражают благодарность РФФИ за финансовую поддержку научного проекта № 20-38-70109.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Zhevnenko S., Interfacial Free Energy of Cu Co solid solutions // Metallurgical and Materials Transactions A, 2013, Volume 44, Issue 6, Page 2533-2538
- 2. Zhevnenko S., Dmitrieva I., Antonova V., Effect of Ni on Surface Energy and Diffusion Creep of Solid Ag // Journal of Materials Engineering and Performance, 2020, doi: 10.1007/s11665-019-04529-7

ИЗУЧЕНИЕ ТОНКИХ МНОГОФАЗНЫХ ОКСИДНЫХ ПЛЕНОК НА ПОРОШКАХ ЖЕЛЕЗА RESEARCH OF THIN MULTIPHASE OXIDE FILMS ON IRON POWDERS

Захарова Е.В., Дзидзигури Э.Л., Сидорова Е.Н. Zakharova E. V., Dzidziguri E. L., Sidorova E. N.

Россия, «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», zakharovaelv@yandex.ru

Сегодня наноразмерные материалы очень быстро развиваются и наиболее активно обсуждаются в различных сферах науки и техники. Почти все твердые металлические элементы выпускаются серийно в виде порошков чистых металлов. По объему производства лидируют пять порошков — железа, алюминия, меди, никеля и титана. Объем рынка порошков растет с каждым годом, и в 2022 году эта величина достигнет почти 55 млрд долларов США.

Одной из наиболее активно развивающихся областей данного направления является получение и исследование наноструктур металлов. Содержание наночастиц металлов в порошках делает последние более активными, так как они имеют развитую поверхность и существенные искажения кристаллической решетки. Благодаря этим особенностям малые объекты могут реагировать с различными веществами, содержащимися в окружающей среде: с кислородом, влагой, органикой и т.д. Также на высокоразвитых поверхностях порошков происходят химические превращения, сопровождаемые образованием оксидных пленок. В связи с чем, целью данной работы является изучение толщины многофазной оксидной пленки на порошках металлов.

В качестве исходных веществ были взяты два металлических порошка железа Fe_{gid} и Fe_{ox}, полученные путем восстановления из гидроксида железа и оксида железа соответственно.

Исследование фазового состава образцов проводилось методом ренгенофазового анализа на установке «Дифрей-401». Из дифрактограммы обнаружено, что в образце Fe_{gid} присутствуют фазы — Fe, Fe₂O₃, а в Fe_{ox} — Fe, Fe₃O₄. Линейные размеры OKP образцов, рассчитанный по рентгенофазовому анализу, составляют 43 и 96 нм. Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии выявлено, что в изученных порошках помимо металла присутствует кислород. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что на частицах порошков имеются оксидные пленки.

С помощью методов сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что порошки железа состоят из частиц сферической морфологии, средний линейный размер которых D_[1,0] (Fe_{gid}) = 274 нм, D_[1,0] (Fe_{ox}) = 111 нм. Рассчитанные линейные размеры частиц (D_{CЭM, ПЭМ}) и величина ОКР несхожи между собой. Существует несколько причин этого явления. Во-первых, каждая отдельная частица может состоять из нескольких областей когерентного рассеяния, что подобно зерненному строению объемных материалов. Во-вторых, металлические наночастицы всегда окислены.

Изучение термогравиметрического анализа показало, что в образце Fe_{gid} присутствуют 3 максимума скорости, а в образце Fe_{ox} — 2 максимума скорости. Это говорит о том, что довосстанавливаются три и два оксида железа.

С помощью разработанной математической модели определяются толщины многофазных оксидных пленок, образованных на поверхности металла. Для расчета толщины частиц поверхностного слоя геометрия частиц принята за сферическую. Опираясь на модель, объем поверхностного слоя выражается через разницу объема частиц и объема металла, а также вычисляется через мольные доли оксида металла в объеме частиц. Мольные доли оксида металла определяются из термогравиметрической кривой, которая разделяется на составляющие, соответствующие восстановлению каждого оксида металла.

Толщины многофазной оксидной пленки на порошке железа Fe_{gid} после всех вычислений: h(Fe₂O₃) = 7,4 нм, h(Fe₃O₄) = 4,5 нм, h(FeO) = 2,9 нм. По результатам ПЭМ обнаружено, что сферическая частица, средний линейный радиус которой 137 нм, окружена сплошной оксидной пленкой. Толщина оксидной пленки, определенная по ПЭМ-микрофотографии, составляет 16 нм. Толщина оксидной пленки образца Fe_{gid}, рассчитанная по разработанной математической модели определения толщины многофазной оксидной пленки, составляет в сумме за три оксидных слоя 15,1 нм.

Толщины многофазной оксидной пленки на порошке железа Fe_{ox} после всех вычислений: h(Fe₃O₄) = 2,7 нм, h(FeO) = 2,5 нм. По результатам ПЭМ обнаружено, что сферическая частица, средний линейный радиус которой 55 нм, окружена сплошной оксидной пленкой. Толщина оксидной пленки, определенная по ПЭМ-микрофотографии, составляет 7,6 нм. Толщина оксидной пленки образца Fe_{gid}, рассчитанная по разработанной математической модели определения толщины многофазной оксидной пленки, составляет в сумме за три оксидных слоя 5,2 нм.

Сравнение расчётных значений и прямых измерений толщины оксидной плёнки показывает их хорошее совпадений. Некоторую разницу в величинах можно объяснить локальностью метода электронной микроскопии и интегральностью предложенной методики.

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТИОННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ В НАНОЧАСТИЦАХ NI_{0.8}ZN_{0.2}FE_{0.75}CR_{1.25}O₄ МЕТОДАМИ РАМАНОВСКОЙ И МЕССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ STUDY OF THE CATION DISTRIBUTION IN NANOSIZED NI_{0.8}ZN_{0.2}FE_{0.75}CR_{1.25}O₄ BY MÖSSBAUER AND RAMAN SPECTROSCOPY

Заяханов В.А.¹, Старчиков С.С.¹, Любутин И.С.¹, Lin C.-R.². Zayakhanov V.A., Starchikov S.S., Lybutin I.S., Lin C.-R. ¹ Россия, Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, zaiahanov@gmail.com ² Taiwan, Department of Applied Physics, National Pingtung University

Благодаря интересным электромагнитным характеристикам ферриты могут использоваться в различных областях, например, в датчиках влажности [1], в микроволновых электронных устройствах [2], в силовых устройствах [3], а также в качестве гипертермических агентов в биомедицине [4]. Высокое электросопротивление, возможность настройки магнитных и электрических параметров, а также простое и дешевое производство делает их очень полезными для применения в магнитной записи, в составе ферро-жидкостей, биосенсоров и для других применений [5].

Магнитные наночастицы нашли целый ряд эффективных применений в биомедицине, открывающих новые возможности для терапии и диагностики ряда тяжелых заболеваний. Магнитные наночастицы, используемые в терапевтических целях, могут состоять из ферромагнитных, ферримагнитных или суперпарамагнитных материалов. Основное их достоинство — это возможность бесконтактного управления их перемещением в организме с помощью внешнего магнитного поля. Наиболее широкое применение в медицине находят наночастицы на основе оксидов железа со структурой шпинели. Тенденция уменьшения размеров привела к доминированию суперпарамагнитных систем (например, суперпарамагнитные оксиды железа), в которых коэрцитивная сила близка к нулю и магнитный гистерезис практически отсутствует. Также широко используют суперпарамагнитные частицы для адресной доставки лекарств в качестве магнитного носителя, поскольку после воздействия магнитного поля они не агрегируются, что обеспечивает более легкий вывод из организма [6].

Формирование уникальных магнитных свойств ферритов со структурным типом шпинели преимущественно обусловлено перераспределением ионов железа или других магнитных ионов между двумя неэквивалентными кристаллографическими позициями в гранецентрированной кубической структуре с пространственной группой *Fd*-3*m*: кристаллографической позицией (А) с тетраэдрическим кислородным окружением и позицией [B] с октаэдрическим координационным окружением. При допировании ферритов магнитными и немагнитными катионами можно варьировать их содержание в позициях (А) или [B], а следовательно, изменять соответствующие магнитные взаимодействия. Такое вариативное допирование может привести к появлению уникальных магнитных состояний в кубических ферритах: от антиферромагнитных до ориентационных спиновых стекол [7]. Этими состояниями можно управлять путем внедрения в кристаллическую структуру различных ионов металлов, уменьшения размера наночастиц, изменяя их форму и условия синтеза [8]. Таким образом, управляемый синтез наноматериалов с заданными свойствами является актуальной задачей дла нанотехнологий.

В области магнитных наноматериалов на основе оксидов переходных металлов большой интерес вызвали смешанные ферриты со структурой типа шпинели, обладающие так называемой точкой компенсации. Примером такого соединения является система NiFe_{2-x} Cr_xO₄. С изменением температуры в точке компенсации противоположно направленные моменты двух магнитных подрешеток становятся одинаковыми по величине и суммарная намагниченность становится равной нулю, хотя сама система остается магнитоупорядоченной. Выше и ниже точки компенсации свойства материала сильно отличаются, и появляется ряд магнитных аномалий, особенности которых должны зависеть от размера наночастиц. В работе [8] эффект компенсации наблюдается и

исследовался в наночастицах NiFe_{0.75}Cr_{1.25}O₄. Предполагается, что замещение ионов Ni на Zn позволит понизить точку магнитной компенсации до комнатной температуры.

Целью настоящей работы является исследование катионного распределения в наночастицах Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{0.75}Cr_{1.25}O₄, которые имеют уникальные магнитные свойства, важные для технического применения. Методом химического сжигания синтезирован ряд наночастиц Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{0.75}Cr_{1.25}O₄ различного размера. Фазовый состав, магнитные свойства и кристаллическую структуру наночастиц исследовали методами порошковой рентгеновской дифракции, мессбауэровской и рамановской спектроскопии.

Рентгеновская дифракция показала, что серия образцов Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{0.75}Cr_{1.25}O₄ имеют кубическую кристаллическую структуру типа шпинели. Уставновлено, что условия синтеза позволяют контролировать размер наночастиц, который оценивался по формуле Шеррера. Средний размер образцов наночастиц составляет от 3 нм до 28 нм.

На рисунке 1 показаны мессбауэровские спектры образцов при комнатной температуре для наночасиц с размерами *d* = 3.0, 3.8, 8.7, 15.0, 22.0 и 28.0 нм. По данным мессбауэровской спектроскопии обнаружено суперпарамагнитное поведение наночастиц при 300 К.



Скорость (мм/с)

Рис.1 Мёссбауэровские спектры наночастиц Ni_{0.8}Zn_{0.2}Fe_{0.75}Cr_{1.25}O₄ при комнатной температуре. А - Дублетная структура спектров наночастиц с размерами от 3 до 8.7 нм указывает на парамагнитное или суперпарамагнитное состояние. Б -Секстетная структура спектров наночастиц от 15 до 28 нм указывает на магнитноупорядоченное состояние с эффектом релаксации.

Для количественного анализа катионного распределения были выбраны низкотемпературные мессбауэровские спектры (снятые при 90 К), в которых тепловые флуктуации магнитных моментов существенно подавлены. Из анализа мессбауэровских и рамановских спектров установлено катионное распределение (Fe_{0.75}Zn_{0.2}Ni_{0.05}) [Ni_{0.75}Cr_{1.25}] О₄.

Низкотемпературные мессбауэровские измерения выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Bagum N. [и др.]. MgCl 2 doped CuxZn1- xFe2O4 ferrite humidity sensors: MgCl2 doped CuxZn1-xFe2O4 ferrite humidity sensors // physica status solidi (a). 2010. № 4 (207). С. 986–992.
- 2. Vladikova D., Ilkov L., Karbanov S. Optimal prefiring conditions of substituted nickel ferrites for microwave applications // physica status solidi (a). 1990. № 1 (121). C. 249–255.
- 3. Ji H. [и др.]. Microstructure and Temperature Dependence of Magnetic Properties of MnZnTiSn Ferrites for Power Applications // IEEE Transactions on Magnetics. 2010. № 4 (46). С. 974–978.
- Seongtae Bae [и др.]. AC Magnetic-Field-Induced Heating and Physical Properties of Ferrite Nanoparticles for a Hyperthermia Agent in Medicine // IEEE Transactions on Nanotechnology. - 2009. -№ 1 (8). - С. 86–94.
- 5. Pardavi-Horvath M. Microwave applications of soft ferrites // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2000. (215–216). C. 171–183.
- 6. Xiao Y., Du J. Superparamagnetic nanoparticles for biomedical applications // Journal of Materials Chemistry B. 2020. № 3 (8). C. 354–367.
- 7. Аргымбек Б. К. [и др.]. Кристаллическая и магнитная структура гранулированных порошков Mn-Znи Ni-Zn-ферритов шпинелей // Журнал технической физики. - 2018. - № 9 (60). - С. 1683.
- 8. Lyubutin I. S. [и др.]. Structural, Magnetic, and Electronic Properties of Mixed Spinel NiFe2–xCrxO4 Nanoparticles Synthesized by Chemical Combustion // Inorganic Chemistry. - 2017. - № 20 (56). - С. 12469–12475.

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАКОРОТКИХ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ SYNTHESIS OF NANOPOWDER CERAMIC MATERIALS BASED ON ALUMINUM OXIDE UNDER THE INFLUENCE OF

ULTRASHORT LASER PULSES

Иващенко А.В.¹, Тарасова М.А.¹, Кочуев Д.А.¹, Прокошев В.Г.¹, Хорьков К.С.¹, Давыдов Н.Н.¹ Ivashchenko A.V., Tarasova M.A., Kochuev D.A., Prokoshev V.G., Khorkov K.S., Davydov N.N.

¹Россия, Владимирский госудраственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых, alenaenergie@gmail.com

В настоящее время большой практический и научный интерес представляет собой лазерная керамика [1-3], в основе которой могут лежать такие материалы, как оксидная керамика. Существуют различные методы получения таких материалов. В работе был рассмотрен ситнез оксидной керамики при помощи фемтосекудного лазерного излучения, с помощью чего можно обеспечить высокую чистоту полученного материала, сферичную форму, а также узкий гранулометрический состав [4].

Для синтеза порошкового материала на основе оксида алюлюминия была разработана схема на базе фемтосекудной лазерной системой с длиной волны 1030 нм и длительностью импульса 280 фс. Схема показана на рисунке 1, где под цифрой 1 — лазерная установка, 2 — светоделительная пластина, 3 — лазерное излучение, 4 — гальваносканер, 5 — электрод для осаждения частиц, 6 — вылетевшие частицы, 7 — предметный столик, 8 — образец, 9 — измеритель мощности, 10 — блок питания электрофильтра.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.1 Схема проведения эксперимента.

Использование фемтосекундной лазерной системы обеспечивает локальное воздействие на материал, за счет чего на выходе получается узкий гранулометрический состав [4]. Предполагается использование схемы, которая помимо лазерного излучения, включает в себя электрофильтр. Таким образом, воздействуя на образец лазерным излучением с применением такого фильтра, возможно обеспечить осаждение частиц и их последующий сбор. Также была выялена зависимость массы удаленного материала от сердней мощности лазерного излучения при наличии электростатического поля и без него. Данная зависимость показана на рисунке 2.



Рис.2 Зависимость массы удаленного материала от средней мощности лазерного излучения и наличия электростатического поля, под цифрой 1 — обработка материала с использование мэлектростатического поля, 2 — без электростатического поля

Таким образом, исходя из зависимости, показанной выше, видно, что наличие электрофильтра, который и создает электростатическое поле, способствует повышению эффективности процесса абляции образца. Также после проведения синтеза порошквого материала были сделаны фотографии с растрового электронного микроскопа, на которых можно наблюдать структуру порошкового материала (рисунок 3).

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.З РЭМ изображения порошкового материала из оксида алюминия

Исходя из представленных выше изображений, можно сделать вывод о том, что основная фракция порошкового материала имеет наноразмеры, а также сферичную форму. Полученный нанопорошок оксидной керамики был помещен в дистиллированную воду и исследовался при помощи анализатора размера частиц и растрового электроного микроскопа. В ходе исследования были обнаружены две основые фракции порошкового материала, первая от 5-15 нм (рисунок 4), а вторая от 100-500 нм. Гранулы порошкового материала, которые были синтезированы с использованием электростатического поля и без него, отличались по фракционному составу и форме гранул. Темные области на рисунках, возможно, являются местами скопления различных дефектов кристаллического строения. В целом, структуры различаются не сильно, поэтому и механические свойства слабо отличаются друг от друга.



Рис.4 График фракционного состава частиц

Таким образом, в ходе проведения эксперимента были получены нанопорошки из оксида алюминия, имеющие узкий гранулометрический состав и сферичную форму. Данный метод позволяет достичь такого результата без каких-либо дополнительных стадий, что и отличает его от множества других существующих методов, например, метода распыления.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Федоров П.П., Маслов В.А., Усачев В.А., Кононенко Н.Э. Синтез лазерной керамики на основе нанодисперсных порошков алюмоиттриевого граната Y3AI5O12//Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. «Приборостроение», 2012, №8. С.28-44.
- 2. Осипов В.В., Лисенков В.В., Платонов В.В. Лазерный синтез нанопорошков в стехиометрии иттрийалюминиевого граната//Письма в ЖТФ, 2011, том 37, № 1. С. 103-110.
- 3. Рахимов Р.Х. Синтез функциональной керамики на бсп и разработки на ее основе//Comp. nanotechnol., 2015, № 3. С. 11–25.

 Ivashchenko A., Kochuev D., Khorkov K., Prokoshev V., Tarasova M. Interaction of femtosecond laser radiation with titanium in a liquid hydrocarbon medium// Journal of Physics: Conf. Series. – 2019. – № 1238. P. 012033.

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ НАНОТОПОГРАФИИ, ПОЛУЧЕННОЙ С ПРИМЕНЕНИЕМ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ НА ДИФФЕРЕНЦИРОВКУ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТВОЛОВЫХ КЛЕТОК INFLUENCE OF SURFACE NANOTOPOGRAPHY GENERATED BY MAGNETIC NANOPARTICLES ON MESENCHYMAL STEM CELL DIFFERENTIATION

Ишмухаметов И.Р., Ахатова Ф.С., Чередниченко Ю.В., Рожина Э.В., Фахруллин Р.Ф. Ishmukhametov I.R., Akhatova F.S., Cherednichenko Y.V., Rozhina E.V., Fakhrullin R.F. *Россия, Казанский федеральный университет, ИФМиБ, НИЛ OpenLab «Бионанотехнологии», irishmukhametov@gmail.com*

Магнитные наночастицы оксида железа (МНЧ) активно применяются в биологии и медицине в качестве меток для визуализации клеток *in vivo* посредством магнитно-резонансной томографии [1]. Ведутся исследования по применению МНЧ в качестве наноконтейнеров для направленной доставки лекарств [2]. Причем суперпарамагнитные свойства позволяют не только манипулировать наночастицами, но и нагревать их, тем самым вызывая локальную гипертермию в опухолевых тканях [3]. Было показано, что МНЧ обладают стимулирующем влиянием на клетки и способны индуцировать формирование костной и нервной тканей [4, 5].

Недавние исследования в области регенеративной медицины указывают на важную роль топографии поверхности в регуляции свойств клеток [6]. Так, изменение шероховатости титановых имплантатов позволило усилить процесс остеоинтеграции *как in vitro*, так и *in vivo* [7]. Применение магнитных наночастиц для модификации клеточного субстрата аналогично стимулировало дифференцировку клеток в остеобласты [8]. Однако, несмотря на потенциал данного направления, точные механизмы воздействия нанотопографии на клетки все еще не известны. В данной работе с использованием магнитных наночастиц были сформированы покрытия с шероховатостью и исследовано их влияние на жизнеспособность и дифференцировку мезенхимальных стволовых клеток.

Магнитные наночастицы оксида железа были получены с использованием метода химического осаждения солей двух- и трехвалентного железа, выполненного согласно протоколу, описанному ранее [9]. Гранулометрический анализ и определение ζ-потенциала коллоидного раствора наночастиц были проведены с применением методов динамического рассеяния света и лазерной допплеровской велосиметрии соответственно. Морфология магнитных наночастиц была исследована с использованием атомно-силовой микроскопии (АСМ). Формирование покрытия выполнено посредством нанесения 100 мкл коллоидного раствора наноматериала в концентрации 3 мг/мл на круглое боросиликатное покровное стекло с диаметром 12 мм с его последующим высушиванием при 24 °C. Анализ морфологии и вычисление количественных параметров шероховатости полученного субстрата проведено посредством АСМ. С целью оценки пролиферативной активности и способности к дифференцировки на исследуемых субстратах использовалась культура иммортализованных мезенхимальных стволовых клеток жировой ткани человека (иМСК). Измерение количества жизнеспособных клеток, культивируемых на субстрате в течение 24-96 часов проводилось с применением колориметрического МТТ-теста. Дифференцировка в клетки хрящевой, костной и жировой тканей проводилась посредством культивации иМСК в соответствующей индуцирующей питательной среде в течение 21 дня. Индуцирующая среда менялась на свежую каждые 3-4 дня. Качественная оценка хондрогенеза, адипогенеза и остеогенеза была выполнена
окрашиванием клеток сафранином О, масляным красным О и нитратом серебра соответственно. Анализ морфологии клеток проведен с использованием светлопольной микроскопии.

В результате были получены сферические магнитные наночастицы со средним гидродинамическим диаметром и ζ-потенциалом равным 80 нм и -50 мВ соответственно (рисунок 1, А). На снимке АСМ поверхности также видно, что структура сформированного покрытия — результат агрегации магнитных наночастиц в кластеры с комплексной морфологией (рисунок 1, Б). По результатам анализа, средняя шероховатость (S_a) немодифицированных стекол и покрытий из МНЧ составила 0,3 и 46 нм соответственно.



Рис.1 Морфология и профиль поверхности (A) единичной магнитной наночастицы и (Б) покрытия из магнитных наночастиц. Белой линией указан представленный профиль поверхности.

Анализ жизнеспособности показал ингибирование пролиферативной активности клеток, культивируемых на шероховатой поверхности в первые 24 часа культивации (рисунок 2). Однако в течение последующих 72 часов количество жизнеспособных клеток на субстратах с нанотопографией увеличилось и превысило показатель контрольной группы, что свидетельствует об успешной адаптации клеток к условиям среды в процессе длительной культивации. Качественная окраска подтвердила возможность дифференцировки иМСК, культивируемых на шероховатом субстрате, в клетки трех типов ткани (рисунок 3). Кроме того, анализ процесса дифференцировки клеток в хондрциты показал формирование на шероховатой поверхности, несвойственных для метода монослойного культивирования, хондроцитарных кластеров с диаметром более 1 мм (рисунок 4).

Таким образом, нами были сформированы и проанализированы покрытия из магнитных наночастиц, положительно влияющие на пролиферативную активность клеток в случае их длительной культивации. Выявлено, что поверхности с наноразмерной топографией не только не препятствуют дифференцировке иМСК в клетки трех типов тканей, но и индуцируют процесс хондрогенеза. Полученные данные свидетельствуют о безопасности применения магнитных наночастиц оксида железа в качестве клеточного субстрата и открывают новые перспективы для изучения и разработки эффективных методов восстановления тканей.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров и молодежного гранта РТ номер 05-129-ш Г/2020.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.2 Жизнеспособность иМСК после культивации на модифицированных магнитными наночастицами поверхностях в течение 24, 48 и 96 часов по результатам МТТ-теста. Данные представлены как среднее ± стандартное отклонение (n=3).



Рис.3 Хондрогенная, адипогенная и остеогенная дифференцировка иМСК, культивированных на модифицированных магнитными наночастицами поверхностях. Спустя 21 день дифференцировки хондроциты были окрашены сафранином 0; адипоциты — масляным красным 0; остеобласты — нитратом серебра. Черными стрелками показаны области конденсации хондроцитов; белыми стрелками показаны липидные капли адипоцитов; серыми стрелками показаны кальциевые включения остеобластов; квадратами выделены увеличенные области. В качестве контрольного образца представлено необработанное боросиликатное покровное стекло.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.4 Процесс хондрогенной дифференцировки иМСК на исследуемых поверхностях в течение 3 недель культивации. В квадрате представлен снимок субстрата на цифровую камеру. Стрелкой показан кластер хондроцитов на модифицировнной поверхности. В качестве контрольного образца представлено необработанное боросиликатное покровное стекло.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ferreira L., Karp J.M., Nobre L., Langer R., New Opportunities: The Use of Nanotechnologies to Manipulate and Track Stem Cells // Cell Stem Cell., 2008. V. 3. № 2. P. 136–146.
- 2. Mohammadi Ziarani G., Malmir M., Lashgari N., Badiei A., The role of hollow magnetic nanoparticles in drug delivery // RSC Adv., 2019. V. 9. № 43. P. 25094–25106.
- 3. Hayashi K., Nakamura M., Sakamoto W., Yogo T., Miki H., Ozaki S., Abe M., Matsumoto T., Ishimura K., Superparamagnetic Nanoparticle Clusters for Cancer Theranostics Combining Magnetic Resonance Imaging and Hyperthermia Treatment // Theranostics, 2013. V. 3. № 6. P. 366–376.
- Wang Q., Chen B., Ma F., Lin S., Cao M., Li Y., Gu N., Response of MAPK pathway to iron oxide nanoparticles in vitro treatment promotes osteogenic differentiation of hBMSCs // Biomaterials, 2016. V. 86. P. 11–20.
- Dai R., Hang Y., Liu Q., Zhang S., Wang L., Pan Y., Chen H., Improved neural differentiation of stem cells mediated by magnetic nanoparticle-based biophysical stimulation // J. Mater. Chem. B., 2019. V. 7. № 26. P. 4161–4168.
- 6. Murphy W.L., McDevitt T.C., Engler A.J., Materials as stem cell regulators // Nat. Mater., 2014. V. 13. № 6. P. 547–557.
- 7. Lin L., Wang H., Ni M., Rui Y., Cheng T.Y., Cheng C.K., Pan X., Li G., Lin C., Enhanced osteointegration of medical titanium implant with surface modifications in micro/nanoscale structures // Journal of Orthopaedic Translation, 2014. V. 2. № 1. P. 35–42.
- 8. Sun J., Liu X., Huang J., Song L., Chen Z., Liu H., Li Y., Zhang Y., Gu N., Magnetic assembly-mediated enhancement of differentiation of mouse bone marrow cells cultured on magnetic colloidal assemblies // Sci. Rep., 2015. V. 4. № 5125.
- 9. German S.V., Inozemtseva O.A., Markin A.V., Metvalli K., Khomutov G.B., Gorin D.A., Synthesis of magnetite hydrosols in inert atmosphere // Colloid J., 2013. V. 75. P. 483–486.

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ЛЕНГМЮРА-ШЕФФЕРА НА ОСНОВЕ БИС[2-ГИДРОКСИ-9(10),16(17),23(24)-ТРИ-*ТРЕТ*-БУТИЛФТАЛОЦИАНИНА]ЦИНКА STRUCTURE AND OPTICAL PROPERTIES OF LANGMUIR-SCHAEFER FILMS BASED ON BIS[2-HYDROXY-9(10),16(17),23(24)-TRI-*TERT*-BUTYLPHTHALOCYANINE] ZINC COMPLEX

Казак А.В.^{1,2,3}, Марченкова М.А.³, Хорьков К.С.⁴, Рогачев А.В.⁵, Усольцева Н.В.¹, Толбин А.Ю.⁶ Kazak A.V., Marchenkova M.A., Khorkov K.S., Rogachev A.V., Usol'tseva N.V., Tolbin A.Yu. ¹ *Россия, Ивановский государственный университет, НИИ наноматериалов, alexkazak86@gmail.com* ² *Россия, Московский государственный областной университет* ³ *Россия, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, margaritkaepf@gmail.com* ⁴ *Россия, Владимирский государственный университет, freeod@mail.ru* ⁵ *Россия, НИЦ «Курчатовский институт», a.v.rogachev@ya.ru* ⁶ *Россия, Институт физиологически активных веществ РАН, tolbin@inbox.ru*

Поскольку применение тонкопленочных наноматериалов в эффективных оптоэлектронных устройствах требует их хорошей структурной организации, мы в своей работе обратились к ленгмюровским методам получения плавающих слоев и тонкопленочных материалов, соответственно. Этот выбор обусловлен тем, что указанные технологии дают возможность формировать малодефектные однородные слои с молекулярным контролем их толщины. Для создания плавающих слоев и тонкопленочных наноматериалов мы использовали бис[2-гидрокси-9(10),16(17),23(24)-три-*трет*-бутилфталоцианина]цинка (Рис. 1а), который, как ранее было показано, в растворе проявляет нелинейно-оптические свойста [1].



Рис. 1 а) Структурная формула бис[2-гидрокси-9(10),16(17),23(24)-три-трет-бутилфталоцианина]цинка, б) модель монослоевой упаковки данного соединения

С целью определения типа возможной молекулярной упаковки в плавающих слоях, формирующихся на водной поверхности, была создана модель данного соединения и его мономолекулярного слоя (Рис. 16), а также рассчитаны их геометрические характеристики. Моделирование выполнено в программе HyperChem версия 8.0 (метод расчетов MM+).

Плавающие (Ленгмюровские) слои формировали из раствора исследуемого соединения в хлороформе (C = 0,0067 мас. %), где C — массовая доля растворенного вещества, на установках Nima 601A, KSV 5000 и KSV 2000 (Финляндия). Системы очистки воды: Millipore Elix 3, Millipore Simplicity 185. Удельное сопротивление воды $\rho = 18$ МОм·см. Начальная степень покрытия водной поверхности молекулами данного производного фталоцианина (c) была рассчитана по методу, описанному ранее [2]. Процесс формирования монослоя на поверхности жидкости изучался *in situ* методом брюстеровской микроскопии (BAM Optrel 3000 фирмы KSV Instruments, Финляндия). Для исследования структурной организации плавающих слоев был применен метод

дифракции в скользящей геометрии (GID) на станции «Ленгмюр» Курчатовского источника синхротронного излучения.

Тонкие пленки получали последовательным переносом слоев исследуемого соединения с поверхности воды на кремниевые и стеклянные подложки при комнатной температуре (293–295 К) и поверхностном давлении π = 19.3 мН/м. Перенос слоев с поверхности воды осуществлялся методом Ленгмюра-Шеффера (горизонтальный лифт), *n* = 1–115 слоев.

Топологию поверхности и толщину пленок, нанесенных на кремниевые подложки (n=1), оценивали с помощью атомно-силовой микроскопии (ACM) в полуконтактном режиме с помощью микроскопа Solver 47 Pro (HT-MДТ, Россия).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) раствора в тетрагидрофуране и тонких пленок исследуемого соединения на стеклянных подложках регистрировали при комнатной температуре в диапазоне 300—1100 нм на спектрофотометре *UV-1800 Shimadzu* (Германия).

С использованием указанных выше современных методов исследования было установлено, что исследуемое соединение формирует стабильный мономолекулярный слой в диапазоне площадей $A_{\text{мол}} = 2.41 \text{ нм}^2$ — $A_{\text{мол}} = 1.30 \text{ нм}^2$, приходящихся на одну молекулу в слое. Данный монослой в своей структуре содержит незначительное количество 3D-агрегатов. В области более низких площадей, приходящихся на одну молекулу в слое, происходит коллапс монослоя и образуются полислои, содержащие большое количество 3D-агрегатов. Анализ спектров поглощения исследуемого соединения показал, что в ЛШ-пленках по сравнению с раствором проявляется значительное батохромное смещение полос поглощения. Такие изменения спектра характерны для красителей, которые в результате экситонных взаимодействий образуют J агрегаты [3].

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Ивановскому государственному университету для выполнения научно-исследовательских работ (заявка № FZZM-2020-0006) и частично выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 19-03-00763а, 19-57-04002бел_мол_а, 20-07-00181а) и гранта Президента Российской Федерации для молодых ученых (МК-3767.2019.9, МД-3847.2019.3).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Tolbin A.Yu., Savelyev M.S., Gerasimenko A.Yu., Tomilova L.G., Zefirov N.S. Thermally stable J-type phthalocyanine dimers as new non-linear absorbers for low-threshold optical limiters // Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, vol. 18. P. 15964-15971.
- 2. Казак А.В., Жукова Л.Н., Ковалева М.И., Чаусов Д.Н., Кузнецов М.М., Габдулсадыкова Г.Ф. Самоорганизация азокрасителя КД-2 в плавающих слоях и пленках Ленгмюра–Шеффера // Жидкие кристаллы и их практическое использование, 2018, том 18. № 3. С. 74-81.
- 3. Kasha M., Rawls H., Ashraf El-Bayoumi M. The exciton model in molecular spectroscopy // Pure Appl. Chem., 1965, vol. 11. № 3-4. P. 371-392.

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАТОДОВ AL И TI НА ДЕФЕКТНОСТЬ МАКРОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ ПЛЕНОК Ti1-xAlxN ЭЛЕКТРОДУГОВЫМ ИСПАРЕНИЕМ INFLUENCE OF THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF AL AND TI CATHODS ON THE DEFICIENCY OF MACROPARTICLES DURING ELECTRIC ARC EVAPORATION OF TI1-XALXN FILMS

Каменева А.Л., Каменева Н.В. Kameneva A.L., Kameneva N.V

Россия, Пермский Национальный Исследовательский Политехнический Университет, annkam789@mail.ru, knv143@mail.ru

Использование электродугового испарения (ЭДИ) широко используется для осаждения наноструктурированных пленок Ti1-xAlxN. Одним из основных ухудшения их свойств является образование макрочастиц на поверхности и в теле пленки. Снижение размера, количества и дефектности марочастиц остается актуальной проблемой. Для изучения поведения материалов катодов в процессе ЭДИ изучали модели поведения теплофизических свойств катодов в зависимости температуры катодного пятна. Использовали промышленные методы охлаждения катодов оборотной и проточной водой.

Алюминий не претерпевает полиморфных превращений. Испарение катода протекает при температуре 1423 К выше точки фазового перехода solid-liquid (933 К). В связи с этим в процессе испарения алюминия с ограниченным охлаждением происходит образование двухфазной системы solid-liquid. Последующее уменьшение температуропроводности, теплопроводности, удельной прочности обр, удельной жесткости Е/р, значительного повышения коэффициента термического расширения и коэффициента кристаллографической анизотропии приводит к увеличению размера и дефектности макрочастиц (рис. 1).

В процессе испарения титана (1819 К) между точкой политропного превращения $\alpha \rightarrow \beta$ (1155,5 К) фазового превращения solid-liquid (1933 К) в плазменном потоке не образуется liquid фаза титана. Однако при ограниченном охлаждении катода на поверхности пленки образуются единичные капли, разрушающиеся по хрупкому механизму.



Рис.1 Снимки микроструктур микрокапель: а) АІ, б) Ті, Ті1-хАІхN пленки:

в) с выкрашиванием капель, г) с растрескиванием от микрокапель, д) наноструктурированная пленка

В условиях стабилизации теплофизических и физико-механических свойств катодов в процессе испарения формируктся наноструктурированная пленка $Ti_{1-x}Al_xN$ с минимальной дефектностью [1].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Каменева А.Л., Установление корреляционной связи процесса формирования пленок на основе Ті-AI-N методом электродугового испарения и процессами, протекающими на поверхности испаряемых катодов//Вестник ПГТУ «Машиностроение, материаловедение», 2010, том. 12.. №. 4. С. 138-145.

ПРОИЗВОДСТВО НИКЕЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ MANUFACTURING OF NICKEL COMPOSITE MATERIALS BY POWDER METALLURGY

Канушкин А.И.^{1,2}, Севостьянов М.А.¹, Агуреев Л.Е.², Иванов Б.С.² Kanushkin A.I., Sevostyanov M.A., Agureev L.E., Ivanov B.S.

¹Россия, Институт Металлургии и Материаловедения им А.А. Байкова РАН, kanushkin.andrey@icloud.com ²Россия, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», trynano@gmail.com

Работа посвящена созданию никелевого композиционного материала и исследованию закономерностей упрочнения и повышения его функциональных свойств с применением методов порошковой металлургии.

Порошковая металлургия является активно развивающейся наукой, которая даёт возможность получать материалы с заданными свойствами и структурой благодаря использованию тонкодисперсной шихты и гибкой настройки технологических параметров. Методы порошковой металлургии отличаются ресурсо- и энергосбережением, кроме того, с их помощью можно равномерно вводить нанодисперсные порошки в упрочняемую матрицу в твердом состоянии.

В качестве исходного материала был выбран никелевый порошок марки ПНК-УТЗ (ГОСТ 9722-97) с размером частиц ≤ 20мкм и чистотой 99,5%.

Механоактивацию никеля проводили в планетарной шаровой мельнице «Активатор - 2SL» (Россия) в течение 5 минут в среде гексана с добавлением 0,1%масс. гексаметилдисилазана. При этом использовались стальные шары диаметром 5мм в соотношении П:Ш = 1:3.

Микроструктуру порошка исследовали на растровом электронном микроскопе (РЭМ) FEI Quanta 600 FEG (Голландия). Снимки порошка до и после пятиминутной активации в планетарной шаровой мельнице представлены на рисунке 1.





Рис.1 Микроструктура порошка ПНК-УТЗ до (слева) и после (справа) активации в планетарной мельнице.

Порошок после помола был сильно деформирован, в нем присутствовали микронапряжения и уменьшенные блоки (субзерна как области когерентного рассеяния).

При помощи ручного гидравлического пресса Mecamaq MD-30 (Испания) при давлении 400МПа были сформированы образцы с размерами Д*Ш*В=75*5*5мм и массой 4г.

Производилось определение изменения размеров, полученных образцов при нагреве с помощью дилатометра DIL 402 E/7-Py (Германия). Полученные кривые представлены на рисунке 2. При достижении температуры 800°С наблюдается изменение линейных параметров образца практически на 10%. Это явление можно связать с усадкой в ходе спекания.



Рис.2 График изменения размеров образца из никеля ПНК-УТЗ при нагреве.

Были проведены исследования изменения массы образца в зависимости от его температуры при помощи метода синхронного термического анализа (СТА). Установлено, что после активации в мельнице материал активнее теряет массу. Кривые изменения массы образцов представлены на рисунке 3.



Рис.З График изменения массы образцов в ходе СТА

обр. №1 — порошок никеля ПНК-УТЗ, обр. №2 — порошок никеля ПНК-УТЗ поле 5мин. активации в мельнице с гексаном

Также были проведены механические испытания образцов спечённого порошкового никеля.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ №МК-5901.20183.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРОВ И ФОРМЫ НАНОЧАСТИЦ ИНДИЯ DETERMINATION METHOD OF SIZES AND SHAPE OF INDIUM NANOPARTICLES

Кийко С.А.², Кожемякин Г.Н.¹, Кийко А.В.² Kiiko S.A., Kozhemyakin G.N., Kiiko A.V. ¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Россия, genakozhemyakin@mail.ru ²Луганский национальный университет им. Владимира Даля, Украина, sergiokiyko@gmail.com

Металл индий (In) кристаллизуется в гранецентрированной тетрагональной структуре. Индий высокой чистоты используется в качестве компонентов полупроводниковых соединений InSb, InAs, InP или легирующих добавок для роста монокристаллов полупроводников. Результаты изучения наноструктур In предполагают открытия их оригинальных свойств [1, 2]. Развитие методов получения и исследования наночастиц In представляет практический интерес для создания новых приборов электроники.

Индий получали методом термического испарения в предварительно эвакуированной камере в среде аргона при давлении 6 кПа. Время испарения In составляло от 10 до 30 с на стеклоуглеродные подложки. Электронные микрофотографии наночастиц In были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-6390LA.

Для определения размеров и формы наночастиц In по микрофотографиям электронного микроскопа были разработаны алгоритм и специальная программа. Алгоритм состоит из нескольких этапов: 1) получение контрастных изображений наночастиц индия; 2) фильтрация шума; 3) бинаризация изображений; 4) выделение контуров и определение периметров и площадей; 5) расчет эквивалентных диаметров и коэффициентов формы наночастиц; 6) расчет гистограмм распределения наночастиц по размерам, форме и средним значениям этих параметров.



Одна из диаграмм распределения наночастиц In по диаметрам, полученная в данной программе, представлена на рис. 1.

Рис. 1 Диаграмма распределения наночастиц In N по диаметрам d.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Charnaya, E.V. Properties of indium, gallium, and Ga-In alloys in confined geometry / E.V. Charnaya, C. Tien, M.K. Lee [et al.] // Nova Science Publishers, 2013. pp. 1-51.
- 2. Cai, H. Synthesis and emerging properties of 2D layered III–VI metal chalcogenides / H. Cai, Y. Gu, Y.-C. Lin [et al.] //Appl. Phys. Rev. 2019. Vol. 6. P. 041312 (30 pages).

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ, АРМИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, С ПРИМЕНЕНИЕМ КОМПЬЮТЕРНЫХ МОДЕЛЕЙ

SYNTHESIS AND STUDY OF POLYMER COMPOSITES REINFORCED WITH CARBON NANOTUBES USING COMPUTER MODELS

Кобзев В.А^{1,2}, Чеченин Н.Г.^{1,2}, Букунов К.А.^{1,2}, Воробьева Е.А.¹, Макунин А.В¹. Kobzev V.A., Chechenin N.G., Bukunov K.A., Vorobyeva E.A., Makunin A.V.

¹Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт ядерной физики имени Д.В. Скобельцына (НИИЯФ МГУ), Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2,

va.kobzev@physics.msu.ru

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, физический факультет, Россия, 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 2, va.kobzev@physics.msu.ru

Введение

Одной из актуальных задач материаловедения является создание материалов, устойчивых к воздействию скоростных частиц. В настоящее время наиболее перспективными конструкционными материалами являются полимер-тканевые композиты, сочетающие в себе свойства различных компонентов и эффективно противостоящие ударным нагрузкам.

Нанокомпозиты — новый тип материалов, отличающийся от обычных композиционных материалов размером упрочняющей фазы. Нанокомпозиты способны реализовать высокий уровень как специальных свойств материалов, (электропроводность, магнитная проницаемость, теплопроводность) так и механических свойств (прочность, ударная вязкость, твёрдость). Одними из самых перспективных наполнителей для изготовления нанокомпозитов являются углеродные нанотрубки. В работе изучено изменение свойств композитных материалов при введении УНТ в матрицу полимера. Сегодня основным методом разработки новых типов композитных материалов для защиты космических аппаратов служит эксперимент. Высокая стоимость материалов и большой объем варьируемых параметров приводят к значительным затратам средств и времени при создании новой конструкции. В связи с этим возрастает потребность в аналитических и численных методах, позволяющих выполнять достоверный анализ динамических процессов, связанных с пробиванием преград со сложной структурой, и прогнозировать поведение всей защитной конструкции. Построение вычислительных моделей позволяет проводить оценку эффективности различных вариантов защитных конструкций при минимальных затратах.

Объект исследования и цели

Объект исследования: Синтезируемые в лабораторных условиях полимерные композитные материалы.

Цель: Изучение структурных и функциональных свойств полимерных композитных материалов на основе эпоксидных смол с добавлением углеродных нанотрубок. Изучение ударной стойкости многослойных

композитов. Разработка расчетной малопараметрической модели, описывающей деформирование и разрушение полимерных материалов с углеродными нанотрубками при ударном воздействии.

Моделирование скоростного удара

Развитие компьютерных технологий дало толчок применению численных методов для решения задач механики деформируемого твердого тела. Для проведения расчетов динамики деформирования и разрушения материалов при ударе используются различные коммерческие пакеты, такие как LS-DYNA, ANSYS Autodyn, ABAQUS Explicit, или авторские программы, реализующие конечно-элементные или конечно-разностные схемы. Наиболее популярными являются методы конечных (МКЭ) и дискретных элементов (МДЭ).

Метод конечно-дискретных элементов (МКДЭ, англ. finite-discrete element method, FDEM) — является новым мощным численным методом механики. Объединение преимуществ МКЭ и МДЭ дает возможность моделирования процессов упругого деформирования, образования и роста трещин, фрагментации среды и механического взаимодействия обособленных элементов. В компьютерных программах реализующих такой подход добавляется возможность «связывать» дискретные элементы между собой посредством невесомых идеально упругих связей. Таким образом становится возможным моделирование твердых тел. Связи ведут себя аналогично стержням и способны воспринимать растяжение, сжатие, изгиб и кручение.

Подобная область моделирования очень специфична и все еще слабо развита в мощных коммерческих пакетах программ общего пользования. Поэтому для решения подобных задач используются авторские расчетные программы, позволяющие с высокой эффективностью решать подобные проблемы.

В данной работе в качестве основной программы для моделирования используется программный комплекс GranOO, созданный специально для 3D-моделирования композитных материалов с использованием МКДЭ. GranOO использует динамический код МКДЭ, специализирующийся на моделировании непрерывных материалов с большим количеством разрывов. Также используются механические, термические и электрические модели для выполнения мультифизического моделирования. GranOO — это набор библиотек и инструментов C++ и Python, которые помогают пользователям создавать собственные симуляции. GranOO является модульным программным обеспечением и позволяет создать свой собственные плагины для различных симуляций с конкретными условиями. Подобная программная конструкция позволяет эффективно использовать данный инструмент в научных исследованиях с применением МКДЭ. Так же данное программное обеспечение распространяется бесплатно и имеется возможность прямого диалога с разработчиком. В последнее время при моделировании композитных материалов наблюдается тенденция к переходу от многопараметрических моделей материала к более простым за счет учета в расчетных моделях мезоструктуры композитов (типа переплетения нитей, распределения матрицы, концентрации углеродных нанотрубок).

Экспериментальныые методы

В НИИЯФ МГУ ведётся опытно-экспериментальное производство нанотрубок на установках газ-фазного пиролитического осаждения. А также разработка методов синтеза композиционных материалов на основе эпоксидных смол с армирующими элементами из углеродных нанотрубок и изучение свойств полученных образцов. В работе исследуется изменение ударной вязкости в зависимости от различной конфигурации образцов, определяется наилучшая конфигурация и делаются выводы о влиянии различных параметров на ударную вязкость образца. Сравниваются результаты исследований ударной стойкости различных полимертканевых нанокомпозитов на ударных установках малых и средних скоростей и энергий воздействия.

Разработано два метода синтеза образцов для исследований:

1) целиком полимерные образцы с различным содержанием углеродных нанотрубок в матрице полимера;

2) слоистые структуры из стеклоткани и базальтовой ткани, пропитанные полимером на основе эпоксидных смол.

Для изготовления образов первого вида использовалось полимерное связующее из эпоксидной смолы марки L и отвердителя 285. В матрицу полимера вмешивались предварительно обработанные углеродные нанотрубки марки «Таунит». Как уже отмечалось во Введении, углеродные нанотрубки выполняют армирующие функции в полимерной матрице композита. Основная сложность в синтезе образцов с дисперсными УНТ состоит в обеспечении равномерного распределения УНТ в полимерной матрице. Анализ литературных источников показал, что оптимальными параметрами обработки полимера, для равномерного распределения нанотрубок в матрице, является обработка раствора ультразвуком при температуре 30оС в течение 10 минут. Полимерное связующее с вмешанными УНТ формируется в тонкие диски заданного диаметра и толщины. Изготовленные образцы полимеризуются в течении 24 часов при комнатной температуре. Процесс синтеза позволяет контролируемо варьировать содержание УНТ в матрице полимера.

Экспериментальная установка

Ускоряющий прибор разгоняет снаряд до скоростей 90-110 м/с. Снаряд представляет из себя медный шар радиусом г=(2,00±0,05) мм и весом m=(0,355±0,005) г. Скорость снаряда измеряется до и после взаимодействия с образцом при помощи хронографов (рис. 10). Хронограф — прибор, предназначенный для измерения скорости снаряда. В данной установке используются оптические хронографы, фиксирующие любое тело, прошедшее в чувствительной зоне прибора [26].

Начальная скорость пули определяет запас энергии Ко (начальную кинетическую энергию Ко=(mvo)2/2) После удара и затраты энергии на деформацию и разрушение образца, энергия снаряда K1=(mv1)2/2 уменьшается. Хронографы фиксируют изменение скорости снаряда, а значит могут быть вычислены значения Ко и К1. Работа снаряда на деформацию и разрушение образца определяется как A = Ko - K1.

Значение ударной вязкости а [Дж/мм2] рассчитывается как отношение работы разрушения на площадь сечения снаряда.

$$a = \frac{A}{\pi \cdot r^2}, \quad \left[\frac{-\mathcal{A}\mathcal{K}}{MM^2}\right]$$

,где r — радиус снаряда, мм.

Таким образом, финальная формула, для расчёта ударной вязкости:

$$\mathbf{a} = \frac{m \cdot (v_0 - v_1)^2}{2 \cdot \pi \cdot r^2}, \quad \left[\frac{\mathbf{\Delta \mathbf{w}}}{\mathbf{M}\mathbf{M}^2}\right]$$

,где а — ударная вязкость, Дж/мм2; m — масса снаряда, г; v0,1 — скорость снаряда до и после разрушения образца, м/с; r — радиус снаряда, мм.

Экспериментальные результаты

Для проведения испытаний были изготовлены образцы полимерного композитного материала, армированного нанотрубками с концентрациями 0%, 1%, 3%, 5%, 7% и 10% УНТ по массе. Испытания проводились на специализированной установке. Во время испытаний проводилась видеозапись экспериментов с частотой 120 кадров в секунду.

Качественный и количественный анализ результатов эксперимента показывает, что увеличение концентрации нанотрубок в матрице полимера ведет к улучшению стойкости к трещинам композитного материала. Кроме того, образцы с 7%-ой концентрацией углеродных нанотрубок показывает пиковые значения поглощения энергии снаряда при высокоскоростных воздействиях. Таким образом наилучшая конфигурация для образцов первого типа соответствует 7%-ому содержанию УНТ в матрице полимера.



Рис. 1. Зависимость потерь энергии снаряда от концентрации УНТ в матрице полимера.

Выводы

Проведено изучение структурных и функциональных свойств полимерных композитных материалов на основе эпоксидных смол, армированных углеродными нанотрубками. Разработана численная модель на основе метода конечно-дискретных элементов реалистично описывающая деформирование и разрушение опытных образцов при ударном воздействии.

Для образцов первого типа на основе эпоксидной смолы L и отвердителя 285 обнаружено возрастание ударной стойкости (увеличение ударной вязкости, локализация области деформации, улучшение устойчивости к образованию трещин) при значении 7% по массе содержания УНТ в матрице полимера. На основе этих экспериментальных данных была проведена верификация разработанной численной модели. Несмотря на выбор простых моделей материалов и достаточно грубую аппроксимацию мезоструктуры, расчетный подход позволил получить картины разрушения, близкие к реальным. Проведенная верификация численной модели позволит в будущем проводить моделирование воздействия высокоскоростного снаряда на синтезируемый образец в широком диапазоне скоростей и концентраций УНТ в матрице полимера, не доступных в лабораторных условиях.

Изучена ударная стойкость при высокоскоростных воздействиях многослойных композитов, представляющих из себя многослойные структуры из стеклоткани и базальтовой ткани, пропитанные полимером на основе эпоксидных смол. Наилучшей конфигурацией композита является комбинация базальтовой ткани и полимера на основе эпоксидной смолы L с отвердителем 285.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Раков Э.Г. Углеродные нанотрубки в новых материалах. Успехи химии, 82 (1) 27-47 (2013).
- 2. Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. «Университетская книга» 2011 г.
- 3. Раков Э.Г. Материалы из углеродных нанотрубок. «Лес», Russ. Chem. Rev. 82(6), 538-566, (2013).
- 4. Njugunaa J., Pielichowskib K. and Alcocka J.R. Epoxy-Based Fibre Reinforced Nanocomposites: Current Status. Advanced engineering materials, volume 9, issue 10, pages 835-847, October 2007.
- 5. Chechenin N.G., Chernykh P.N., Vorobyeva E. A., Timofeev O.S. Synthesis and electroconductivity of epoxy/aligned CNTs composites, Appl. Surf. Sci. (2013).
- 6. Бабкин А.В., Колпаков В.И., Охитин В.Н., Селиванов В.В. Численные методы в задачах физики взрыва и удара. М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2000.
- High velocity impact dynamics / ed. by J.A. Zukas. New York: WileyInterscience Publication, 1990. 935 p.

- 8. Gao W., Zang M. The simulation of laminated glass beam impact problem by developing fracture model of spherical DEM // Engineering Analysis with Boundary Elements. 2014.
- 9. Веб-сайт разработчиков программного комплекса GranOO, содержащий руководства и документацию http://yakuru.fr/granoo/

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ТЕЛЛУРА

Кожемякин Г.Н.,¹ Артемов В.В.,¹ Труфанова М.К.² ¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН», Россия, genakozhemyakin@mail.ru; vladimir.artemov@gmail.com ²Луганский национальный университет им. Владимира Даля, Украина, ritatru@mail.ru

Теллур (Те) является полупроводниковым материалом и кристаллизуется в гексагональноромбоэдрической системе изоморфно серому селену. Благодаря своим оригинальным свойствам он широко используется в технике, в том числе является компонентом высокоэффективных термоэлектрических материалов Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ и твердых растворов на их основе [1-2]. Эти материалы являются топологическими изоляторами, что привлекает исследователей в изучении свойств их наноструктур. Предполагают, что наноструктуры Те также могут проявлять свойства топологических изоляторов и применяться для создания приборов фотоники [3].

В этой связи в данной работе представлены результаты изучения условий получения наноструктур теллура методом термического испарения. Получение наночастиц Те проводили в установке, обеспечивающей создание вакуума и подачу инертного газа. В качестве исходного материала использовали Те чистотой 99.9999%. Испаряющийся Те осаждали на подложки из стеклоуглерода марки СУ-2000. Вследствие малой упругости паров Те и для снижения температуры его испарения процесс проводили в среде аргона при давлении ~1·10⁴ Па. Исходный Те в количестве ~1 г помещали в кварцевый тигель закрытый танталовой крышкой, которая имела одно отверстие диаметром 5 мм. На вращающемся штоке над тиглем крепили танталовый диск с четырьмя отверстиями диаметрами 5 мм, сверху которых фиксировали одну кварцевую и три стеклоуглеродные подложки. Кварцевую подложку применяли для визуального наблюдения начала процесса испарения. Вращением штока периодически совмещали отверстия под подложками с отверстием в крышке тигля в течение заданного времени испарения. Время испарения Те составляло 10 с, 20 с и 30 с, а температура подложек – 95 °C. Форму частиц и распределение их на подложках изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7401 F.

Большая часть частиц Те при времени испарения 10 с была близка к сферической. Наночастицы Те размерами 10-100 нм объединялись в крупные микрочастицы размерами до 800 нм. При времени испарения 20 с частицы Те в большинстве своем имели стержневидную форму длиной от 50 нм до 500 нм и незначительную часть частиц сферической формы с размерами от 50 нм до 1 мкм. Увеличение времени испарения до 30 с способствовало увеличению количества стержневидных частиц Те с размерами, близкими к размерам частиц, полученным при времени испарения 20 с. Однако сверху этих частиц формировались скопления сферических нано- и микрочастиц с размерами от 80 нм до 1 мкм. При максимальном времени испарения наблюдались микрочастицы с размерами до 800 нм, а также микрочастицы гексагональной формы, подобной элементарной ячейки Те с размерами до 650 нм. Плотность наночастиц Те достигала 0,59×10⁸ см⁻², а микрочастиц-11,1×10⁸см⁻².

Результаты данной работы продемонстрировали возможность применения метода термического испарения для получения наночастиц Те и влияние времени испарения на размеры и форму частиц.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Абрикосов Н.Х., Иванова Л.Д. Исследование монокристаллов твердых растворов системы Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te3-Bi₂Se₃. Изв. АН СССР, Неорган. материалы, № 4, 1982, с. 560.
- 2. Абрикосов Н.Х., Иванова Л.Д., Поликарпова Н.В., Галечан М.Г. Легирование свинцом монокристаллов твердых растворов системы Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te₃-Bi₂Se₃. Изв.АН СССР, Неорган. материалы, №10, 1984, с. 1624.
- 3. Cai H. et all. Synthesis and emerging properties of 2D layered III–VI metal chalcogenides. Appl. Phys. Rev., 6, 2019, 041312.

ЗАОСТРЕННЫЕ МИКРОИГЛЫ FECOBDYPR С ЧЕТЫРЬМЯ ПЕРЕКЛЮЧАЕМЫМИ МАГНИТНЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ДЛЯ МАГНИТНЫХ ПИНЦЕТОВ

SHARPENING OF FECOBDYPR MICRONEEDLS WITH FOUR SWITCHABLE MAGNETIC STATES FOR MAGNETIC TWEEZERS

Коплак О.В., Дворецкая Е.В., Моргунов Р.Б.

Koplak O., Dvoretskaya E., Morgunov R.

Институт проблем химической физики, 142432, Черноголовка, Россия o.koplak@gmail.com

Разработка магнитных пинцетов необходима в медицинской спинтронике для позиционирования, отслеживания и перемещения магнитомеченных клеток, выпрямления молекул ДНК и РНК, торсионной деформации длинных биологичеких молекул и других биофизических приложений. В качестве магнитных пинцетов могут быть рассмотрены микроиглы α-Fe/DyPrFeCoB, полученные методом экстракции висящей капли расплава [1]. Путем химического дизайна, основанного на селективном растворении микроигл α-Fe/DyPrFeCo в кислотах HNO₃ + HCl и H₂SO₄ + HNO₃, получена параболическая форма острия микроиглы (рис.1). Такая фокусировка острия микроиглы необходима для концентрации магнитного потока и усиления силы притяжения ферромагнитных частиц или магнитомеченных клеток. Распределение поля рассеяния вблизи вершины микропровода было получено методом магнитооптических индикаторных пленок. Радиус поля рассеяния у вершины острия составляет 4-9 мкм. Градиента магнитного поля рассеяния вблизи вершины микропровода составляет 0.8 10⁶ T/m, что вполне достаточно, чтобы обеспечить магнитную силу (до 2000 пН), достаточную для захвата микрочастицы PrDyFeCoB размером ~ 1 мкм в области размером 5 мкм (рис.1).



Рис. 1. СЭМ-изображение заостренного конца микропровода α-Fe/DyPrFeCoB с захваченной микрочастицей.

Одиночная микроигла с острым концом из микрокристаллического α-Fe, покрытая аморфной ферримагнитной оболочкой PrDyFeCoB ступенчато переключается во внешнем однородном магнитном поле.

Четыре стабильных магнитных состояния микропровода, контролируемых внешним магнитным полем, были зафиксированы методом магнитооптической Керр-микроскопии.

Авторы выражают благодарность за помощь в получении СЭМ-изображений Н.Н. Дремовой.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Morgunov R.B., Koplak O.V., Piskorskii V.P., Korolev D.V., Valeev R.A., Talantsev A.D., Core shell ferromagnetic microwires extracted from PrDyFeCoB and GdPrDy(FeCo)B melts // J. of Magnetism and Magnetic. Materials, 2020, 497. 166004.

СИНТЕЗ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ ГРАФИТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ПОДХОДА БИПОЛЯРНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ SYNTHESIS OF OXYGEN REDUCTION REACTION ELECTROCATALYSTS VIA ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF GRAPHITE REALIZED WITHIN BIPOLAR APPROACH

Кочергин В.К.¹, Манжос Р.А.², Комарова Н.С.², Коткин А.С.², Кривенко А.Г.² Kochergin V.K., Manzhos R.A., Komarova N.S., Kotkin A.S., Krivenko A.G. ¹ Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, valerka-kochergin@yandex.ru ² Россия, Институт проблем химической физики РАН

Быстрый рост населения, истощение запасов ископаемого топлива и экологические проблемы — всё это вдохновляет ученых на разработку новых источников энергии. В качестве эффективных источников энергии широкое применение находят топливные элементы и Me-air батареи, характеристики которых в значительной степени определяются кинетикой протекания реакции восстановления кислорода (ORR) на катодах этих устройств. Для различных катализаторов механизм ORR включает 2-х и/или 4-х электронный реакционные пути, поэтому эффективность протекания этой реакции в значительной степени зависит от используемого катализатора. В настоящее время наибольшее применение в качестве катализаторов для ORR находят Pt и металлы платиновой группы из-за их высокой электрокаталитической активности. Однако такие катализаторы имеют ряд недостатков: высокая стоимость, постепенное истощение ресурсов (дефицит благородных металлов), нестабильность и т.д. Известно, что нанокомпозиты малослойных графеновых структур (МГС) с оксидами различных переходных металлов обладают каталитической активностью, сравнимой с платиной. Однако на сегодняшний день все известные способы получения таких нанокомпозитов имеют ряд недостатков. В последнее время всё большую популярность приобретают работы, посвящённые электрохимическим методам синтеза МГС. Метод электрохимического расшепления графита является более простым, эффективным и экологически чистым способом получения графеноподобных структур по сравнению с другими способами.. При электрохимическом расщеплении графита с использованием импульсов высокого напряжения, налагаемых на помещенные в раствор электроды, и при достижении определённой плотности тока синтез МГС происходит в режиме электролизной плазмы [1, 2]. Несомненным преимуществом этого подхода является разнообразие режимов синтеза углеродных наноструктур. Представляется, что одним из перспективных направлений развития этого метода может стать синтез нанокомпозитов при биполярной схеме подачи потенциала. В данной работе была реализована «закрытая» схема, в которой биполярный электрод (БЭ) находится в полностью разделенных катодных и анодных пространствах (в двух отдельных электрохимических ячейках), а импульсы напряжения подаются на фидерные электроды (ФЭ), имеющие по сравнению с БЭ существенно большую площадь поверхности.

Установка для электрохимического расщепления графита (рис. 1) включала в себя две термостатируемые ячейки, в которых содержались электролиты на основе 1М сульфата натрия с добавлением соли кобальта в одной ячейке, и соли марганца в другой. Раствор в ячейках перемешивался с помощью магнитных мешалок. Биполярный электрод представлял собой два графитовых стержня длиной 8 см сечением 2 мм х 2 мм, соединённых между собой массивной медной пластиной; расстояние между графитовыми стержнями составляло 3 см. БЭ был погружен в раствор электролита на 0.5 см. В качестве фидерных электродов использовали графитовые стержни длиной 10 см и сечением 10 мм х 10 мм; ФЭ были погружены в раствор на 4 см. Синтез нанокопозитов МГС осуществляли путем подачи чередующихся импульсов различной полярности напряжением 300 В и 250 В. При такой конфигурации разрушения фидерных электродов не происходило, в то время как на БЭ плотность тока превышала 20 А/см², что приводило к генерации электролизной плазмы, вызывающей разрушение находящихся в растворе графитовых частей электрода (см. рис. 1). Процессы, приводящие к плазмоэлектрохимическому расцеплению графита, подробно описаны в [1, 2].



Рис.1 Схема установки для электрохимического расщепления графита.

На Рис. 2 приведены СЭМ-изображения полученных нанокомпозитов МГС-Со и МГС-Мп. Из рисунка видно, что в случае нанокомпозита МГС-Со поверхность графеновых структур покрыта отдельными частицами оксидов кобальта, с размерами, не превышающих 5 нм, а также их агломератами. В случае нанокомпозита МГС-Мп на поверхности графеновых структур сосредоточено гораздо больше частиц оксидов маргаца, отдельные частицы практически неразличимы и их агломераты представляют собой сплошной рыхлый осадок.



Рис.2 СЭМ-изображения нанокомпозитов МГС-Со (слева) и МГС-Мп (справа).

По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии объёмное содержание кобальта и марганца в синтезированных нанокомпозитах составляет около 3.5 и 1.5 ат.%, соответственно.

РФЭ-спектры образцов МГС-Со и МГС-Мп приведены на рис. 3. Спектр Со 2р_{3/2} (рис. 3) может быть разложен на 5 составляющих пиков. Первая составляющая обусловлена основными фотоэлектронными откликами ионов Co²⁺ и Co³⁺, а остальные пики соответствуют сателлитам, обусловленными либо Co²⁺, либо Co³⁺ ионами. Сателлиты с максимумами 785.2 и 788.6 эВ однозначно указывают на присутствие в образце ионов Co²⁺ в высоко-спиновом состоянии. Разность энергий между Mn 2p_{3/2} и Mn 2p_{1/2} (рис. 3) пиками составляет 11.7 эВ, что соответсвует литературным данным для смешанного оксида марганца Mn₃O₄. Также наличие двух компонентов для каждого из 2р пиков свидетельствует о том, что Mn присутствует в двух степенях окисления (Mn⁺² и Mn⁺³).



Рис.3 Спектры высокого разрешения Co2p (слева) и Mn2p (справа) нанокомпозитов МГС-Со и МГС-Мп.

Исследование механизма восстановления кислорода на полученных образцах проведено методом вращающегося дискового электрода (см. рис. 4). Для нанокомпозитов МГС с оксидами кобальта и марганца перенапряжение реакции восстановления кислорода существенно уменьшается по сравнению с исходным стеклоуглеродом, при этом ток реакции увеличивается и стремится к значению, характерному для платинового электрода аналогичной площади.



Рис. 4 Вольтамперные кривые исследованных образцов.

Число электронов n, принимающих участие в реакции воостановления кислорода, определяли на основании анализа измеренных вольтамперных кривых с использованием уравнения Коутецкого-Левича. Для синтезированных нанокопозитов величина n составила ~3.5.

В [3] было показано, что при низких перенапряжениях на МГС протекает двухэлектронное восстановление кислорода до пероксида водорода (n ≈ 2.2). Очевидно, в случае нанокомпозитов в большей степени протекает четырехэлектронное восстановление кислорода, что обусловлено присутствием оксидов кобальта и марганца, приводящим к полному восстановлению кислорода до воды. Также стоит отметить, что при смешении двух нанокомпозитов возникает синергетический эффект и такой катализатор проявляет еще большую активность.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания эффективных бесплатиновых электрокатализаторов на основе нанокомпозитов углеродных структур с оксидами переходных металлов путём электрохимического расщепления графита в режиме импульсной электролизной плазмы при биполярной схеме подключения потенциала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00310) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Кривенко А.Г., Манжос Р.А., Коткин А.С., Плазмоэлектрохимическое расщепление графита при импульсном воздействии // ХВЭ, 2018, том 52, № 3, С. 248—250.
- 2. Кочергин В.К., Кривенко А.Г., Манжос Р.А., Коткин А.С., Биполярный вариант плазмоэлектрохимического синтеза углеродных наноструктур, декорированных MnO_x // XBЭ, 2020, том 54, № 3, С. 227–232.
- 3. Vasiliev V.P., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Manzhos R.A., Krivenko, A.G., Oxygen reduction reaction at fewlayer graphene structures obtained via plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite // J. Electroanal. Chem., 2019, vol. 851, p. 113440.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПОЗИТОВ ПЕКТИН-АG И КАНАМИЦИНА PREPARATION AND PROPERTIES OF COMPLEXES BASED ON PECTIN-AG NANOCOMPOSITES AND KANAMYCIN

Красковский А.Н.

Kraskouski A.N.

Беларусь, ГНУ «Институт химии новых материалов НАН Беларуси», aleks.kraskovsky@gmail.com

Антибиотикорезистентность является одной из самых больших угроз для здравоохранения и продовольственной безопасности. Одним из перспективных подходов к преодоле-нию бактериальной резистентности является использование наночастиц металлов [1], на-пример, серебра. При этом комбинирование металлических наночастиц с антибиотиками позволяет достичь синергизма антибактериального действия, а также преодолеть резистент-ность бактерий к нативному антибиотику [2]. Цель данной работы — получить комплексы наночастиц серебра с канамицином (КАН).

В работе использовали пектины с разными степенями этерификации (СЭ) и амидирования (СА): Citrus (СЭ 71%, M_v~141000), Classic (СЭ 35-42%, M_v~89000) и Amid (СЭ 32%, СА 18%, M_v~120000). Нанокомпозиты пектин-Ag, представляющие собой наночастицы серебра, стабилизированные оболочкой из пектина, синтезировали методом «зеленой химии» [3]. Комплексы пектин-Ag с антибиотиком канамицином получали путем смешения их растворов (в течение 1 ч). Количество связанного КАН определяли с помощью пробы Молиша. Показано, что при добавлении канамицина к гидрозолям пектин-Ag абсолютное значение ζ-потенциала нанокомпозитов уменьшается в 1,7-2,2 раза (таблица 1). Кроме того, наблюдалось увеличение гидродинамического диаметра (d_H) наночастиц серебра в 1,2-1,4 раза по сравнению с исходными (таблица 1).

Образец	ζ-потенциал, мВ	d _н , нм	
Citrus-Ag	-42,5±1,0	356,8±8,1	
Classic-Ag	-41,5±1,2	649,2±58,5	
Amid-Ag	-47,1±0,6	284,8±45,8	
Citrus-Ag/KAH	-25,5±2,7	466,5±29,1	
Classic-Ag/KAH	-23,7±0,5	773,8±44,3	
Amid-Ag/KAH	-21,7±2,6	384,2±35,1	

Таблица 1. Характеристики нанокомпозитов пектин-Ад и комплексов пектин-Ад/КАН

Установлено, что степень связывания КАН с нанокомпозитом пектин-Ag зависит от типа используемого пектина (рисунок 1). Наибольшая степень связывания антибиотика (68%) характерна для нанокомпозита Citrus-Ag.

Показано, что комплексы пектин-Ag/KAH проявляют выраженную антибактериальную активность в отношении грамположительных и грамотрицательных бактерий.



Рис. 1 Степень связывания КАН с нанокомпозитом пектин-Ад

Полученные комплексы пектин-Ag/KAH являются перспективными материалами для биомедицинских применений и ветеринарии.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь (договор X19ИНДГ-002).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Chen C.-W., Hsu C.-Y., Lai S.-M. et al., Metal nanobullets for multidrug resistant bacteria and biofilms // Adv. Drug Deliv. Rev., 2014, V. 78. P. 88-104.
- Deng H., McShan D., Zhang Y. et al., Mechanistic Study of the Synergistic Antibacterial Activity of Combined Silver Nanoparticles and Common Antibiotics // Environ. Sci. Technol., 2016, V. 50. P. 8840-8848.
- 3. Hileuskaya K., Ladutska A., Kulikouskaya V. et al., 'Green' approach for obtaining stable pectin-capped silver nanoparticles: physico-chemical characterization and antibacterial activity // Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp., 2020, V. 585. P. 124141.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛЮОРИТНОЙ ФАЗЫ В ZRO2-18Y2O3 И ZRO2-9Y2O3-4,5MGO МЕТОДАМИ РФА И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ STUDY OF THE LOCAL STRUCTURE OF A STABILIZED FLUORITE PHASE IN ZRO2-18Y2O3 AND ZRO2-9Y2O3-4.5MGO BY X-RAY DIFFRACTION AND X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY METHODS

Кривенцов В.В.^{1,2}, Мороз Э.М.¹, Саенко И.С.³, Удовский А.Л.³ Kriventsov V.V., Moroz E.M., Saenko I.S., Udovsky A.L.

¹ Россия, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, emoroz@catalysis.ru ² Россия, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, kriven@inp.nsk.su ³Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, audovskiy@imet.ac.ru

Ферритные стали, используемые для работы в высокотемпературных условиях под облучением для быстрых реакторов нового поколения упрочняют когерентными дисперсными оксидными частицами. Для создания когерентного соединения оксидных наночастиц с оцк решеткой матрицы целесообразно использовать кубический оксид циркония со структурой типа флюорита. В работе [1] показано, что диоксид циркония находится в химическом равновесии с оцк фазой Fe. Однако, согласно фазовой диаграмме, эта структура устойчива в интервале температур 2643-2953К, что значительно выше требуемого интервала температур, в котором должна работать ферритная сталь. Для стабилизации кубической фазы ZrO₂ при более низкой температуре необходимо легировать ее оксидом иттрия, что было выполнено ранее с получением оксида состава ZrO₂ 18 мол.% Y₂O₃ [2]. Принимая во внимание, что каждые два атома иттрия позволяют создать одну кислородную вакансию в анионной подрешетке, тогда как один атом магния может создать одну кислородную вакансию в анионной подрешетке; таким образом 4,5 мол.% MqO создадут столько кислородных вакансий что и 9 мол.% Y₂O₃. В целях сохранения количества структурных вакансий в анионной подрешетке (и частично снижения стоимости путем уменьшения количества используемого оксида иттрия) в рамках выполнения проекта РФФИ было предложено заменить половину ионов иттрия (Y⁺³) на ион магния меньшей валентности (Mq⁺²) и синтезировать тройной оксид ZrO₂—9мол.% Y₂O₃ —4,5 мол.% MqO. В данной работе с целью сравнительного исследования структурных особенностей оксидов, полученных методом соосаждения, были синтезированы образцы состава: 82% ZrO₂+18 мол.% Y₂O₃ (Z18Y) и 86,5% ZrO₂+9 мол.% Y₂O₃ +4,5 мол.% MqO (ZYM). Термообработка была проведена при 1230С в течение 10 суток. Тестирование химического состава синтезированных образцов было проведено методом масс-спектрометрии. Кроме того, были использованы следующие методы исследования: 1) РФАрентгенографический метод для определения фазового анализа, параметров элементарных ячеек и размеров областей когерентного рассеяния; 2) метод рентгеновской спектроскопии поглошения (EXAFS) для определения локальной структуры; 3) метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). В таблице 1 представлены характеристики образцов.

Рентгенографирование образцов проводили на порошковом дифрактометре ARL X'TRA с использованием CuKα излучения. Особенностью дифрактограмм было наличие большого диффузионного фона и аномального уширения некоторых пиков. Для определения параметров элементарных ячеек и уточнения параметров структуры использовали вычислительные программы X'Pert HighScore Plus, Topaz. Уточнение структуры образцов полнопрофильным анализом (метод Ритвельда) проводилось после предварительного вычитания диффузиого рассеяния на дифракционной картине.

	Хим. состав			
Образец	Предполагаемый по синтезу	По данным масс-спектроскопии (Германия)	параметр ячейки, Å	
Z18Y	82% ZrO₂ + 18% Y₂O₃ Zr₀.695Y₀.305O₁.848□₀.152	$Zr_{0.7122}Y_{0.2878}O_{1.8561}\square_{0.1439}$	5.159	
ZYM	86.5% ZrO ₂ + 9% Y ₂ O ₃ + 4.5% MgO Zr _{0.7936} Y _{0.1651} Mg _{0.0413} O _{1.8762} □ _{0.1238}	Zr _{0.8075} Y _{0.1526} Mg _{0.0399} O _{1.8838} □ _{0.1162}	5.134	

Таблица 1. Химический состав образцов и параметры элементарных ячеек их структуры.

При обработке полученных экспериментальных данных было предпринято несколько этапов уточнения. На первом этапе уточнялись занятости и температурные факторы атомов, при этом катионы и анионы находились во «флюоритных» позициях соответственно, на втором - была введена дополнительная кислородная позиция с начальными координатами (0.3, 0.3, 0.3), на 3 этапе катионы циркония и магния были переведены в общие позиции и их координаты уточнялись. На четвертом этапе уточнялись координаты атомов кислорода в общих позициях. Проведенные расчеты показали, что полученные во всех случаях высокие факторы несоответствия (около 10%), определяют невозможность уточнения структурных характеристик в рамках флюоритной структуры из-за влияния на эти характеристики реальной структуры материалов: наличие напряжений на границах зерен и неоднородности состава в отдельных зернах. Это было подтверждено данными ПЭМВР. Так на снимках были обнаружены разупорядоченные наночастицы на поверхности крупных частиц, вероятно, что данные частицы дают диффузный фон на рентгенограммах.



Рис.1. Кривые PPA - функции радиального распределения атомов локального окружения относительно Zr (а,б) и Y (в,г) для исследованных образцов: а) Z18Y, б) ZYM, в) Z18Y, г) ZYM.

Функции радиального распределения атомов (кривые PPA) локального окружения относительно Zr (a, б) и Y(в, г) для исследованных образцов представлены на Puc.1. Функции радиального распределения атомов локального окружения для обоих образцов имеют ряд характерных особенностей: 1) в них четко определяются первые координационные сферы (КС) типа Me-O и Me-Me, и практически не наблюдаются дальние КС, расположенные далее, чем ~0.45 нм, что указывает на искажения дальнего порядка в структурах; 2) локальное окружение атомов циркония (Рис.1. а,б) зависит от состава образцов. Так, амплитуды пиков, отнесенных к КС Zr-

О и Zr-Me значительно (более чем на 25%) понижены для образца ZYM в сравнении с таковыми для образца Z18Y, что указывает на значительные искажения структуры в этом образце в связи с введением Mg. Наблюдаемые изменения расстояний Zr-O и Zr-Me (более чем на 0.05Å) большие, чем изменения, обусловленные отличиями параметров ячейки для сравниваемых образцов (см. таблицу 1); 3) локальное окружение иттрия стабильно при изменении состава образцов (Рис.1. в,г), что может свидетельствовать об образовании кластеров внутри зерен материалов, включающих только Y и O. По-видимому, наличие этих отдельных кластеров, состоящих только из ионов иттрия и кислорода, является причиной высоких факторов недостоверности при уточнении структур методом полнопрофильного анализа в рамках пространственной группы, $Fm\overline{3}m$, характерной для флюоритной структуры.

Суммируя данные полученные различными методами, можно сделать следующие выводы:

1. Диффузные пики у основания основных рефлексов в дифракционной картине образцов возникли вследствии образования наночастиц с микроискажениями, расположенными на поверхности основной фазы, состоящей из крупных блоков.

2. Фиксируемые искажения локальной структуры возникали вследствие градиента химического состава, образования кластеров внутри зерен, а релаксация микроискажений происходила за счет формирование наночастиц на поверхности массивной фазы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Udovsky A.L., Fabrichnaya O., About chemical compatibility oxide dispersion particles with areas coherent dissipation/sub-grains of bcc-alloys of the Fe–(Cr, V, Mo, W) systems // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2016, V. 52. № 2. P.185-188
- Popov V.V., Yastrebtsev A.A., Smirnov I.S., Monakhov I.S., Novoselova E.G., Tsarenko N.A., and Udovskii A.L., Stabilization of the fluorite phase in the ZrO₂−Y₂O₃ system // Russian Metallurgy (Metally), 2017, № 9. P.869–874
- Moroz E.M., Zyuzin D.A., Kriventsov V.V., Udovsky A.L., Saenko I.S., Study of the structure of mixed Zr-Y-O and Zr-Y-Mg-O oxides by XRD and XAFS methods // Journal of Physics: Conference Series, 2020, V. 1431. P.012057

КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТЫ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ ОРТОФОСФАТА ЛАНТАНА SPECIAL-PURPOSE CERAMIC COMPOSITES BASED ON LANTHANUM ORTHOPHOSPHATE

Криворучко Ю.А., Ловцова О.Ю., Осипов А.В., Иванова П.И., Любимцев А.С. Krivoruchko Yu.A., Lovtsova O.Yu., Osipov A.V., Ivanova P.I., Lubimtsev A.S. *Россия, Институт химии силикатов РАН, krivoruchkoyulya@yandex.ru*

Керамические композиты на основе систем LaPO4—Al2O3, LaPO4—Y2O3 и LaPO4—ZrO2 могут быть использованы как в качестве термических барьеров для энергетических высокооборотных микротурбогенераторных установок, так и в качестве матриц, предназначенных для отверждения и изоляции высокоактивных отходов (BAO) от переработки отработавшего ядерного топлива (OЯT), содержащих изотопы редкоземельных и трансплутониевых элементов [1].

Для получения таких композитов был разработан уникальный подход к золь-гель синтезу порошковпрекурсоров в каждой из систем ((1—x)LaPO4·nH2O—xAI(OH)3, (1—x)LaPO4·nH2O—xY(OH)3 и (1—x)LaPO4·nH2O xZrO(OH)2, где x = 0.0, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70, 0.8 и 1.0), основанный на раздельном получении коллоидных растворов LaPO4·nH2O и гидроксидов алюминия, иттрия или циркония (золи) приемом обратного осаждения и последующего смешения коллоидных растворов с добавлением раствора аммиака для получения соответствующих композиций в виде гелей [2].

РФА синтезированных порошков показал наличие в композициях гексагонального LaPO4·nH2O, хорошо закристаллизованного гексагонального AI(OH)3 или практически рентгеноаморфных Y(OH)3 и ZrO(OH)2 (рис. 1, а-в).

Исходные наноразмерные порошки предварительно прокаливали при 850°С в течение 2 ч для удаления воды и разложения гидроксидов. Нагрев осуществляли с высокой скоростью, чтобы избежать укрупнения частиц порошков за счет массопереноса. Для примера на рис. 1, г представлены рентгеновские дифрактограммы порошков (1—x)LaPO4—xAI2O3, где наблюдается наличие моноклинного LaPO4 и кубического AI2O3 с уширенными пиками, обусловленными высокой дисперсностью.

Полученные высокодисперсные порошки (1—*x*)LaPO₄—*x*AI₂O₃, (1—*x*)LaPO₄—*x*Y₂O₃ и (1—*x*)LaPO₄—*x*ZrO₂ запрессовывали в таблетки и спекали при температурах 1000—1300°С 24 ч и при 1600°С 1 ч для получения керамических композитов.

Рентгеновские дифрактограммы образцов $(1-x)LaPO_4 - xAI_2O_3$, $(1-x)LaPO_4 - xY_2O_3$ и $(1-x)LaPO_4 - xZrO_2$ после спекания приведены на рис. 2 (*a*, *b*).



Рис. 1 Рентгеновские дифрактограммы исходных порошков-прекурсоров: (a) — (1—x)LaPO4·nH2O—xAI(OH)3, где x = 0.0 (1); 0.2 (2); 0.5 (3); 0.7 (4); 1.0 (5); (6) — (1—x)LaPO4·nH2O—xY(OH)3; (в) — (1—x)LaPO4·nH2O—xZrO(OH)2; где x = 0.0 (1); 0.2 (2); 0.5 (3); 0.7 (4); 0.8 (5); 1.0 (6), и штрих диаграммы LaPO4·nH2O, AI(OH)3 и Y(OH)3 из базы данных ICDD-PDF; (г) порошка (1—x)LaPO4—xAI2O3 после обжига при 850°C (2 ч) и штрих диаграммы LaPO4 и AI2O3 из базы данных ICDD-PDF

Из приведенных рентгеновских дифрактограмм можно сделать вывод, что серия керамических образцов (1—x)LaPO4—xAI2O3 представляет собой двухфазную систему, состоящую из моноклинного LaPO4 и ромбоэдрического α-AI2O3 (корунда), компоненты которой не взаимодействуют между собой (рис. 2, *а*).

То же можно заключить и в отношении серии керамических образцов (1—x)LaPO4—xZrO2, состоящих из моноклинных LaPO4 и ZrO2 и также не взаимодействующих между собой (рис. 2, в).

Керамические образцы (1—x)LaPO4—xY2O3 отличаются от двух предыдущих наличием взаимодействия между компонентами, приводящего к образованию твердого раствора La1—xYxPO4. Таким образом, система становится трехкомпонентной, состоящей из моноклинного LaPO4, La1—xYxPO4 [3, 4], а также остатков кубического Y2O3 (рис. 2, б). На этом рисунке твердый раствор условно обозначен как YPO4.

Процесс взаимодействия LaPO4 и YPO4 изучен путем раздельного синтеза LaPO4·nH2O и YPO4·nH2O по золь-гель технологии, последующего их сливания и дальнейшей термообработки вплоть до 1200°C (рис. 3, а). Этот путь аналогичен синтезу композитов, описанному выше. Приведенные на рисунке рентгеновские дифрактограммы при высоких температурах принадлежат как LaPO4, так и YPO4. При более продолжительной термообработке они начинают взаимодействовать с образованием твердого раствора La1–хYxPO4 (рис. 3, 6).

Расчет точного состава твердого раствора будет осуществлен позднее по параметрам элементарной ячейки и наличию ранее полученной зависимости этих параметров от состава, опубликованной в работе [4].

В работе показано влияние добавки оксидов алюминия, иттрия и циркония на микроструктуру керамических композитов на основе LaPO4 при спекании при высоких температурах (рис. 4).



Рис. 2 Рентгеновские дифрактограммы керамических образцов после спекания при 1300°С (24 ч): (а) – (1–х)LaPO₄– xAl₂O₃, где x = 0.0 (1); 0.2 (2); 0.5 (3); 0.7 (4); 1.0 (5); (б) – (1–х)LaPO₄–xY₂O₃; (в) – (1–х)LaPO₄–xZrO₂; где x = 0.0 (1); 0.2 (2); 0.5 (3); 0.7 (4); 0.8 (5); 1.0 (6), и штрих диаграммы LaPO₄, Al₂O₃, Y₂O₃ и ZrO₂ из базы данных ICDD-PDF.

Изменения микроструктуры свидетельствуют о заметном подавлении интенсивного роста зерен моноклинного LaPO4 и снижении пористости образцов 0.8LaPO4–0.2Al2O3, 0.8LaPO4–0.2Y2O3, 0.8LaPO4–0.2ZrO2. При этом измеренная открытая пористость образцов лежит в интервале 3–5 %, однако распределена она, по данным рентгеновской компьютерной томографии, неравномерно – на поверхности таблеток она около 10–15 %, в то время как внутри таблеток открытая пористость близка к нулевой. Это связано с неравномерным распределением порошка при одноосном прессовании таблеток перед спеканием.

Величины микротвердости по Виккерсу полученных керамических образцов получены на микротвердомере ПМТ 3 при нагрузке 200 г (20 N), снабженном пакетом программ «Микро-Анализ», разработанных в ОАО ЛОМО (Санкт-Петербург).

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что существенное влияние на микротвердость оказывает температура спекания и чуть менее существенное влияние — добавка второго компонента.



Рис. 3 Рентгеновские дифрактограммы образца La0.5Y0.5PO4 после ступенчатых обжигов при различных температурах: а) в течение 1 ч: 1 — исходный образец, 2 — 650°C, 3 — 800°C, 4 — 1000°C, 5 — 1200°C, и штрихдиаграмма из базы данных ICDD образца YPO4;

б) при 1200°С в течение 24 ч: 1 – полученный сливанием коллоидных растворов, 2 – полученный приемом совместного обратного осаждения.



Рис. 4 Микроструктура керамических образцов после обжига 1300°С, 24 ч: (а) LaPO₄; (б) 0.8LaPO₄-0.2AI₂O₃; (в) 0.8LaPO₄-0.2Y₂O₃; (г) 0.8LaPO₄-0.2ZrO₂.

Снимки получены на электронном микроскопе FEI Quanta 200 SEM с излома таблеток керамических образцов.

	Микротвердость, ГПа, ±0.1					
Композиция, <i>х</i> , мольная доля	Температура спекания, °С					
	1000	1200	1300			
(1-x)LaPO ₄ $-x$ AI ₂ O ₃						
0.0	10.6	21.5	25.7			
0.2	9.6	19.8	24.1			
0.5	7.4	15.1	19.2			
0.7	7.1	12.2	17.6			
1.0	6.7	9.8	15.2			
$(1-x)LaPO_4-xY_2O_3$						
0.0	10.6	21.5	25.7			
0.2	9.6	19.8	24.1			
0.5	8.1	17.3	20.7			
0.7	7.3	15.1	18.5			
0.8	6.8	13.5	16.9			
1.0	9.3	17.6	20.3			
(1-x)LaPO ₄ $-x$ ZrO ₂						
0.0	10.6	21.5	25.7			
0.2	8.0	18.4	22.2			
0.5	7.1	16.9	19.7			
0.7	6.9	11.4	14.9			
0.8	6.2	8.5	12.3			
1.0	7.1	10.7	15.7			

Таблица 1. Значения микротвердости серий керамических образцов (1—x)LaPO₄—xAI₂O₃, (1—x)LaPO₄—xY₂O₃ и (1—x)LaPO₄ xZrO₂ после спекания при 1000, 1200 и 1300°С (24 ч)

Теплопроводность керамических композитов (λ, Вт/м·К) после спекания при 1300°С оценена с использованием прибора NETZSCH LFA 457 MicroFlash в интервале температур от комнатной до 250°С. Результаты измерений приведены в табл. 2. Из представленных результатов следует, что с ростом температуры теплопроводность всех композиций снижается, а наиболее низкой теплопроводностью обладает керамический композит 0.8LaPO₄-0.2ZrO₂.

Состав	Теплопроводность, λ, Вт/(м*К)							
		Температура измерения, °С						
	комн. 50 100 150 200							
*LaPO ₄	4.8	-	-	-	-	-		
0.8LaPO ₄ -0.2Al ₂ O ₃	9.5	9.49	9.1	8.6	8.2	7.73		
$0.3LaPO_4$ – $0.7AI_2O_3$	26.1	26.1	24.3	23.1	21.0	19.8		
$0.8LaPO_4 - 0.2Y_2O_3$	29.5	29.3	28.2	28.0	27.8	27.8		
0.8I aPO ₄ -0.27rO ₂	3.5	3.5	3.32	2.92	2.8	2.65		

Таблица 2. Значения теплопроводности керамических образцов, спеченных при 1300°С (24 ч)

*Примечание: образец имел трещину, поэтому дальнейшие измерения оказались невозможными.

В таблице 3 показаны требуемые значения толщин экранов для различных видов получаемой керамики. Из таблицы видно, что именно керамика 0.8LaPO₄—0.2ZrO₂ с низкой теплопроводностью позволяет использовать тепловой барьер небольшой толщины, а значит меньше всего повлияет на геометрию магнитной системы высокооборотных микротурбогенераторов.

Состав	Теплопроводность, λ, Вт/(м*К)	Толщина покрытия, мм
0.8LaPO ₄ -0.2Al ₂ O ₃	7.73	1.5
0.3LaPO ₄ -0.7Al ₂ O ₃	19.8	4.0
0.8LaPO ₄ -0.2Y ₂ O ₃	27.8	5.5
0.8LaPO ₄ -0.2ZrO ₂	2.65	0.5

Таблица 3. Значения толщин тепловых экранов для получения требуемого термического сопротивления

Ранее была показана высокая химическая стойкость композитов 0.8LaPO₄—0.2AI₂O₃, 0.8LaPO₄—0.2Y₂O₃, 0.8LaPO₄—0.2ZrO₂ по отношению к высокосолевым растворам, состоящим из смеси NaCl и Na₂SO₄, имитирующим состав рассолов, характерных для предполагаемого места окончательной изоляции BAO — района г. Железногорска Красноярского края [1].

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-03-00488-а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Mezentseva L.P., Osipov A.V., Akatov A.A., Doil'nitsyn V.A., Pugachev K.E., Koptelova L.A. Ceramic matrix composites based on lanthanum orthophosphate for disposal of high-level radioactive waste. // Glass Phys. Chem. 2019. Vol. 45. N 6. P. 565–572.
- Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Maslennikova T., Koptelova L. Sol-gel synthesis of precursors and preparation of ceramic composites based on LaPO₄ with Y₂O₃ and ZrO₂ additions. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2019. Vol. 92. N 2. P. 427–441.
- 3. Мезенцева Л.П., Кручинина И.Ю., Осипов А.В., Кучаева С.К., Уголков В.Л., Пугачев К.Э. Керамика на основе наноразмерных порошков ортофосфатов системы LaPO₄—YPO₄—H₂O. // Физ. и хим. стекла. 2012. Т. 38. № 5. С. 675—686.
- Mezentseva L., Osipov A., Ugolkov V., Kruchinina I., Popova V., Yakovlev A., Maslennikova T. Solid solutions and thermal transformations in nanosized LaPO₄–YPO₄–H₂O and LaPO₄–LuPO₄–H₂O systems // J. Ceram. Sci. Tech. 2014. Vol. 5. N 3. P. 237–244.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ТЕПЛОВОЙ ДЕГРАДАЦИИ СИСТЕМ МЕТАЛЛИЗАЦИЙ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ УСТРОЙСТВ ANALYSIS OF PUBLICATIONS BY RESEARCH RESULTS OF MECHANISMS OF THERMAL DEGRADATION OF METALIZATION SYSTEMS OF SEMICONDUCTOR DEVICES

Кукса В.В.

Kuksa V.V.

Россия, Московский политехнический университет; ya.vetal11@yandex.ru

В настоящее время, одним из главных направлений исследований в области физики полупроводников является изучение структурных и морфологических свойств микро- и наноматериалов, в том числе при их фазообразовании [1,2], как в самом полупроводнике, так и на межфазных границах металл-полупроводник [3-5]. Особенно важно изучение данных явлений в таких системах как, например, элементная база лазерных осветительных устройств, кремниевых структур электрооборудования транспортных систем, альтернативных источников энергии и др. [1-13,17,37].

В связи с необходимостью исследования процессов плавления-кристаллизации в условии нестационарного нагрева локальных участков полупроводниковых структур [14-16], процессов контактного

плавления в микро- и наносистемах металл-полупроводник, а также сопутствующих механизмов дефектообразования в полупроводнике в условиях локального плавления-кристаллизации проведен анализ научных трудов по результатам исследований, который позволяет получить информацию о взаимодействии компонентов в нестационарных условиях, о механизмах динамики зарождения и миграции жидкой фазы как по поверхности, так и в объеме полупроводника [12-28], в том числе с анализом их термопрочностных характеристик [21]. Особую значимость и актуальность этим исследованиям придает то обстоятельство, что они позволяют определить оптимальные режимы работы устройств при импульсных воздействиях [3] и разработать методики экспресс диагностики состояния полупроводниковых структур, входящих в их состав [5, 25-37]. Именно по этой причине в последние годы усилился интерес к изучению фазовых превращений в полупроводниковых структурах [12, 18, 33-37].

В ходе работ [1-37] рассмотрены и изучены используемые в современной полупроводниковой технологии [15-21] материалы такие как монокристаллы [6-8], системы металлизации [1-11], контакты [13-16], тонкие пленки [21, 27, 29-33], которые являются термодинамически неравновесными, то есть способными вступать в различные реакции на границе раздела фаз [4-11]. Так, например, в системах металл–полупроводник (AI-Si, Cu-ситалл и т.д.) протекают гетерофазные процессы [6-8], которые возникают при наличии градиентов химических потенциалов в контактирующих фазах [3,5]. Проведен анализ взаимодействия между компонентами, который может осуществляться как на стадии изготовления структур и последующих технологических операциях [21, 34], так и в процессе эксплуатации полупроводникового прибора [17-20, 22-28]. Все это может дать важную информацию о характере возникновения и динамики протекания рассматриваемых явлений и выработать предложения по безопасным режимам работы данного типа соединений.

Выражаю благодарность в постановке и техническом руководстве при выполнении работы заведующему кафедрой «Электрооборудование и промышленная электроника» Московского политехнического университета доц., к.ф.-м.н. С.М. Зуеву.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Скворцов А.А., Зуев С.М., Корячко М.В. Фазовые превращения в системах металлизаций объемных проводников при воздействии электрических импульсов. //Сборник научных трудов по итогам международной научно-практической конференции. Инновационный центр развития образования и науки. 2014 г., с. 10-13.
- Skvortsov A.A., Zuev S.M., Koryachko M.V. Electrothermal degradation of systems of metallization at non-stationary current influences. //Conference Proceedings – 2014 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, APEDE 2014, 2014, T. 2, №1, p. 340-343. DOI: 10.1109/APEDE.2014.6958273.
- 3. Skvortsov A.A., Zuev S.M., Koryachko M.V. Metallization systems at pulse current influence. Phase transitions in the conditions of thermal shock. //Conference Proceedings 2014 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering, APEDE 2014, 2014, T. 2, №1, p. 333-340. DOI: 10.1109/APEDE.2014.6958272.
- 4. Скворцов А.А., Зуев С.М., Корячко М.В. Нестационарные фазовые переходы в системах металлизаций кремниевых структур. //Микроэлектроника, 2016, том 45, № 3, р. 227-234. DOI: 10.7868/S054412691603008X.
- Скворцов А.А., Зуев С.М., Корячко М.В., Чернецкая И.Е. К вопросу изучения макроскопических включений в полупроводниковых кристаллах. //Вестник Тамбовского университета. Серия: естественные и технические науки, 2016 г., с. 1311-1313. DOI: 10.20310/1810-0198-2016-21-3-1311-1313.

- 6. Skvortsov A.A., Zuev S.M., Koryachko M.V., Glinskiy V. Thermal shock and degradation of metallization systems on silicon. //Microelectronics International, 33/2, p. 102-106, 2016. DOI: 10.1108/MI-05-2015-0049.
- Skvortsov A.A., Zuev S.M., Koryachko M.V. Non-stationary phase transitions in systems metallization of silicon structures. //Russian Microelectronics, 2016, Vol. 45, No. 3, pp. 215–222. DOI: 10.1134/S1063739716030082.
- 8. Скворцов А.А., Зуев С.М., Корячко М.В., Лазбаникова Е.А. Тепловой удар в системах металлизаций на кремнии. Деградация систем металлизаций и контактов. //Математические методы в технике и технологиях ММТТ, №5(87), 2016, с. 58-64.
- 9. Скворцов А.А., Зуев С.М., Корячко М.В., Волошинов Е.Б. Особенности перемещения расплавленных зон в поле структурной неоднородности кремния. //Письма в ЖТФ, 2017, том 43, вып. 15, с. 42-48. DOI: 10.21883/PJTF.2017.15.44869.16814.
- 10. Skvortsov A.A., Zuev S.M., Skvortsov P.A. Destruction of metallization systems on silicon from overheating to melt migration. //International Journal of Pure and Applied Mathematics, Volume 114, No. 2, 2017, 353-369. DOI: 10.12732/ijpam.v114i2.16
- 11. Скворцов А.А., Зуев С.М., Варламов Д.О., Хортов В.П. К анализу теплопереноса в системах металлполупроводник. //Тезисы седьмой международной конференции «Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов», г. Москва, НИТУ "МИСИС", 2-5 октября 2017 г. 186 с.
- Зуев С.М., Шматков Ю.М., Малеев Р.А., Хортов В.П., Лавриков А.А., Варламов Д.О.
 Электрооборудование и электроника автомобилей в основных терминах с их объяснением на русском и английском языках. //Учебный справочник. Москва: Московский Политех, 2017. – 196 с. Индекс РИНЦ. https://elibrary.ru/item.asp?id=32404644
- Skvortsov A.A., Zuev S.M., Koryachko M.V. Contact melting of aluminum-silicon structures under conditions of thermal schock. //Key Engineering Materials, 2018, 771, p. 118-123. Index Scopus, WoS. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.771.118
- 14. Зуев С.М. К исследованию термоупругого состояния системы металл-полупроводник. //ХV Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов" (с международным участием), ИМЕТ РАН, Москва, 16-19 октября 2018 г. С. 162-164.
- 15. Зуев С.М., Скворцов А.А., Лавриков А.А., Варламов Д.О., Швецов А.С. К анализу процессов переноса теплоты, приводящих к деформации и разрушению систем металл-полупроводник. //Х Международная конференция "Фазовые превращения и прочность кристаллов" (ФППК-2018) памяти академика Г.В. Курдюмова, 29 октября-2 ноября 2018 года, г. Черноголовка. С. 148.
- 16. Зуев С.М. К исследованию механических свойств и структуры элементной базы лазерных осветительных устройств. //Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии», Москва. 27-30 ноября 2018 г./ Сборник материалов. ТОМ I - М: ООО «Буки Веди», 2018 г., с. 659-660.
- 17. Хортов В.П., Скворцов А.А., Зуев С.М. Лазерное осветительное устройство. //Патент РФ №184953 от 15.11.2018 г.
- 18. Лавриков А.А., Зуев С.М., Скворцов А.А., Варламов Д.О. Управление движением рассредоточенного самоходного модульного транспортера. //Проблемы машиностроения и надежности машин, Российская академия наук, Москва, №1, 2019, с. 26-33. DOI: 10.1134/S0235711919010115.
- Зуев С.М., Алексюк М.Р., Канарейкин А.И., Хабарова С.Д., Богачев С.А. Исследование метода балансировки зарядной станции для литий-ионных аккумуляторов. //Известия МГТУ "МАМИ", №1 (39), 2019, с. 17-23. DOI: 10.31992/2074-0530-2019-39-1-17-23.

- Малеев Р.А., Зуев С.М., Лавриков А.А., Гребенчиков Н.П. Исследование режимов работы емкостных накопителей энергии в системах пуска автомобильных двигателей. //Известия МГТУ "МАМИ", №1 (39), 2019, с. 29-35. DOI: 10.31992/2074-0530-2019-39-1-29-35.
- 21. Зуев С.М., Скворцов А.А., Корячко М.В. Особенности процессов контактного плавления в многослойных тонкопленочных структурах. //Перспективные материалы и технологии 2019, Монография в 2-х томах, т.2., стр. 282-294. DOI: 10.26201/ISPP.2019.45.557/Adv.mater.V.2.Ch.21.
- Зуев С.М., Шматков Ю.М., Малеев Р.А., Хортов В.П., Лавриков А.А., Варламов Д.О. Под общ. ред. С.М.
 Зуева. Система управления бензиновым двигателем транспортных средств. //Учебное пособие.
 Москва: Московский Политех, 2019. 120 с.
- 23. Фиронов А.М., Хортов В.П., Зуев С.М. О выборе концепции разработки перспективных приводных установок наземных транспортных средств. //Автомобильная промышленность, №6, 2019, с. 13-19.
- 24. Зуев С.М., Варламов Д.О., Дебелов В.В., Тимошенко А.А., Канарейкин А.И., Пешкун М.А., Кагдин В.Н. Регулируемый аппарат точечной сварки. //Сварка и диагностика. 2019. № 3. С. 58-62.
- 25. Зуев С.М., Лавриков А.А., Малеев Р.А., Шматков Ю.М. Технология транспортировки крупногабаритных неделимых узлов для промышленных объектов. //Известия МГТУ "МАМИ", №3 (41), 2019, с. 20-28.
- 26. Лавриков А.А., Малеев Р.А., Зуев С.М., Шматков Ю.М. Математическое моделирование адаптера для выравнивания напряжений аккумуляторной батареи. //Известия МГТУ "МАМИ", №3 (41), 2019, с. 57-65.
- 27. Скворцов А.А., Зуев С.М., Корячко М.В., Волошинов Е.Б. Напряженно-деформированное состояние приконтактной области полупроводника при электродеградации дорожки металлизации на его поверхности. //Технология металлов. 2019. № 11. С. 41-46. DOI: 10.31044/1684-2499-2019-11-0-41-46.
- 28. Maleev R.A., Zuev S.M., Fironov A.M., Volchkov N.A., Skvortsov A.A. The starting processes of a car engine using capacitive energy storages. //Periodico Tche Quimica, 2019, vol.16, №33, p. 877-888.
- 29. Skvortsov A.A., Zuev S.M., Koryachko M.V., Voloshinov E.B. Deflected state of semiconductor nearcontact region at electrodegradation of metallization track on its surface. //Periodico Tche Quimica, 2019, vol.16, №33, p. 707-715.
- 30. Skvortsov A.A., Koryachko M.V., Zuev S.M., Demchenkova A.A. Melt drops movement over semiconductor. //Periodico Tche Quimica, 2019, vol.16, №33, p. 681-687.
- 31. Skvortsov A.A., Koryachko M.V., Zuev S.M., Skvortsova A.A. The effect of thin dielectric layers at silicon on interconnection heating dynamics at thermal shocks. //Periodico Tche Quimica, 2019, vol.16, №33, p. 448-456.
- 32. Skvortsov A.A., Zuev S.M., Varlamov D.O., Skvortsov P.A., Rybakova M.R. Behavior of contacts based on a thin-film AI-Ti system on silicon under conditions of annealing in thermal shock mode. //Asia Life Sciences, №21(1), 2019, p. 655-622.
- 33. Zuev S.M., Fironov A.M., Varlamov D.O., Kuksa V.V. The search of new diagnosing and predicting methods to the thermomechanical and strength characteristics of the component base of control systems for unmanned vehicles of the "smart city" based on 5G technologies. //Journal of Physics: Conference Series, 1347 (2019), 012122, XV International Russian-Chinese Symposium Advanced Materials and Processes, October 16-19, 2019, Sochi, Russia. P. 783-787. DOI: 10.1088/1742-6596/1347/1/012122.
- 34. Гаврюшин С.С., Скворцов П.А., Зуев С.М., Рыбакова М.Р. Многокритериальная оптимизация полупроводникового датчика давления на структуре КНС (МОПДД). Программа ЭВМ. //Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2019663665 от 22.10.2019.

- Варламов Д.О., Зуев С.М., Шматков Ю.М., Лавриков А.А., Тимошенко А.А. Основы работы с последовательным периферийным интерфейсом (SPI). //Москва: Московский Политех, 2020. – 74 с.
- Малеев Р.А., Зуев С.М., Скворцов А.А., Лавриков А.А. Системы электростартерного пуска с высоковольтовыми источниками тока. //Проблемы машиностроения и автоматизации. 2020. № 1. С. 66-71.
- 37. Скворцов А.А., Зуев С.М. Светопередающий модуль системы беспроводной связи по технологии VLC. //Патент РФ №197045 от 26.03.2020 г.

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИХ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЗАВИСИМОСТЬ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗНАШИВАНИЯ ОТ НАГРУЗКИ

THE ASSESSMENT OF THE EFFECT OF FILM-FORMING LUBRICANTS ON THE DEPENDENCE OF WEAR INTENSITY ON LOAD

Кулешова Е.М.¹, Поляков С.А.^{1,2}, Куксенова Л.И.² Kuleshova E.M., Polyakov S.A., Kuksenova L.I

¹ Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, kuleshova.em@mail.ru ² Россия, Институт машиноведения им. А.А.Благонравова PAH, serpol50z@rambler.ru

Введение. Существует огромное число факторов, влияющих на процессы трения и износа, к сожалению, традиционные методы определения интенсивности изнашивания носят чисто эмпирический характер, и не учитывают многие из них [1].

Основной вид зависимости интенсивности изнашивания от нагрузки имеет, как правило, степенную форму [2], а ее наиболее простой вариант имеет вид:

$$J = \kappa P^m$$

где *J* — интенсивность изнашивания; *к* — размерный коэффициент, характеризующий механические и геометрические свойства изнашиваемой детали, например, *к* = *A*_{ном} / 2*πrHBn*, пронормированный на длину пути трения, где *A* — площадь контакта, *r* — средний радиус закругления шероховатости, *HB* — твердость, *n* — характеристика пластичности, *P* — отношение нормальной нагрузки к номинальной площади контакта (среднее номинальное давление), *m* - показатель степени, учитываемый в случае нелинейности зависимости интенсивности изнашивания от нагрузки. В тех случаях, когда реализуется данная закономерность, влияние смазочного материала проявляется слабо, как правило, через значение показателей *n* и *m*.

Общая форма зависимости интенсивности изнашивания от ряда эксплуатационных факторов имеет более сложный вид, включающий скоростные, температурные, физико-химические и другие факторы. Для оценки ресурса используются, как правило, значения интенсивности изнашивания, полученные экспериментально, а в расчетах деталей используются экспериментально обоснованные максимально допустимые нагрузки.

В работе [3] предлагается определение интенсивности изнашивания по формуле (1). Влияние таких параметров, как вязкость масла, микрогеометрические свойства рабочих поверхностей и другие параметры, в определенной степени учтены коэффициентами *К*_и и *m*

$$J = K_u \left[\frac{P}{HB_2}\right]^m,\tag{1}$$

где *P* — контактное давление (по Герцу); *HB*₂ — твердость по Бринеллю материала зубчатого венца червячного колеса; *K*_n и *m* — коэффициент интенсивности изнашивания и, соответственно, показатель степени в зависимости (1) — экспериментально устанавливаемые коэффициенты. Однако подобное положение сохраняется только до того момента, пока толщина пленки смазочного материала остается в пределах граничной или смешанной смазки. Положение меняется в двух случаях: когда образуется гидродинамическая пленка или, когда на поверхности трения формируется пленка из продуктов смазочного материала, достигающая величины не менее долей микрона, что характерно для наномодифицированных или коллоидных смазочных материалов [1]. Тогда зависимость *J* от давления представляет собой параболу со смещенным относительно начала координат минимумом, причем величина смещения по оси давления (*P*) указывает на область давления *P*₀, в окрестностях которого пленкообразование проходит критическое значение давления, выше которого по мере роста давления процесс пленкообразования оказывается все более затрудненным. Предложенная зависимость имеет вид

$$J = k(P - P_0)^m \tag{2}$$

где величина *P*₀ имеет смысл критического давления пленкообразования, а увеличение значения этой величины расширяет зону изнашивания с высокой износостойкостью. Следует подчеркнуть, что интерпретация величины *P*₀ может быть предложена на основе представления о «втором минимуме» коэффициента трения, данном в работе [1]. Имеется в виду, что «первый минимум» образуется на зависимости коэффициента трения от нагрузки для смазываемого сопряжения в области критического значения параметра Зоммерфельда — при переходе от гидродинамического типа смазки к смешанному типу. При дальнейшем увеличении нагрузки на контакт, в случае, если смазочный материал является пленкообразующим, вновь образующаяся из хемосорбирующихся активных составляющих смазочного материала пленка ведет себя аналогично вязкой гидродинамической смазке, но с большей вязкостью. В результате минимума» для интенсивности изнашивания в случае с наномодифицированными смазочными материалами следует за закономерностью для коэффициента трения.

Целью данной работы является получение зависимости интенсивности изнашивания от нагрузки при использовании пленкообразующей добавки к смазочному материалу на основе результатов триботехнических испытаний, а также определение степени влияния на интенсивность изнашивания таких факторов, как величина нагрузки и состав смазочного материала.

Результаты испытаний. Были проведены сравнительные испытания стальных и бронзовых образцов при использовании индустриального масла И-20 А и того же масла с добавкой «Стрибойл» на машине трения возвратно-поступательного движения МТ-8 по методике ГОСТ 23.224-86. Испытывались три пары трения.

На рис. 1. показана зависимость общей интенсивности изнашивания по массе от нагрузки для первой пары трения на маслах без добавки и с добавкой «Стрибойл».

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 1. Зависимость общей интенсивности изнашивания от нагрузки для первой пары трения по массе на масле без добавки (а) и с добавкой «Стрибойл» (б).

Можно увидеть, что при использовании индустриального масла И-20 А без добавки интенсивность изнашивания увеличивается по мере увеличения нагрузки, а с использованием того же масла с добавкой «Стрибойл» общая интенсивность изнашивания уменьшается по мере увеличения нагрузки. Что подтверждает правильность предложенной модели (2) и свидетельствует об образовании пленки на поверхности трения. Активационный характер процессов формирования антифрикционных механизмов, состоящих, в первую очередь, в пленкообразовании отмечался сравнительно давно.

Рассмотрим аппарат планирования и регрессионного анализа экспериментов на примере обработки данных по влиянию таких факторов как величина нагрузки и состав смазочного материала на интенсивность изнашивания [4].

При небольшом числе факторов *k* = 2...3 вполне возможно проводить анализ экспериментов с помощью полиномиального регрессионного уравнения типа

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i \neq j}^k b_{ij} X_i X_j + \dots$$
(3)

где [|]y[|] — параметр оптимизации, *b*_i — коэффициенты регрессии, *X*_i — действующие факторы.

В случае двухфакторного эксперимента это уравнение может быть преобразовано к виду

$$|y| = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2$$

Одним из основных факторов, влияющих на интенсивность изнашивания, является величина нагрузки. При этом, как было показано в наших экспериментах, на вид данной зависимости оказывает существенное влияние качество смазочного материала.

Для оценки влияния указанных факторов и математического описания процесса изнашивания использована модель первого порядка вида

$$\mathcal{F} = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + b_{12} X_1 X_2 \tag{4}$$

где *J*— интенсивность изнашивания, *X*₁— значение величины нагрузки, *X*₂— наличие пленкообразующей добавки в смазочном материале.

Для оценки адекватности модели и определения весомости коэффициентов регрессии составляется план эксперимента. Для простых моделей типа (4) допустимо использовать полный факторный эксперимент. План такого эксперимента показан в таблице 1. Кроме того, в таблице показаны результаты экспериментов по определению зависимости интенсивности изнашивания от нагрузки с повторностью 3. Варьирование факторов производилось следующим образом: там, где в таблице против знака X_1 стоит (+) значение изменения интенсивности изнашивания соответствует диапазону нагрузок (5 – 8,3 МПа), а знаку (–) соответствовало значение изменения интенсивности изнашивания в диапазоне (1,6 – 5 МПа), а в отношении знака X_2 , указывающего на наличие пленкообразующей добавки в смазочном материале, наличие отмечалось знаком (+), а отсутствие — знаком (–). Величина изменения интенсивности изнашивания была пронормирована таким образом, что значение 5*10⁻¹⁰ соответствует единице.

Nº	X.	X.	Y.	<i>X.X.</i>		L	L	L
ЭКСП.	Λ_0	λ_1	λ_2	$\lambda_1 \lambda_2$	J_{u}	אן	J 2	Л
1	+	-	-	+	0,7	0,49	0,85	0,77
2	+	-	+	-	-0,002	-0,0005	-0,02	0,015
3	+	+	-	-	0,87	0,67	1	0,93
4	+	+	+	+	0,036	0,13	-0,02	0,0004

Таблица 1. План полного факторного эксперимента

Среднее значение параметра оптимизации по параллельным опытам определялось по формуле

$$\overline{J_u} = \frac{1}{r} \sum_{i=1}^r J_{ui}$$

Основой регрессионного анализа является определение коэффициентов регрессии и оценка их статистической значимости. Для вычисления их значений используются формулы

$$b_i = \frac{1}{N} \sum_{u=1}^N \overline{J_u} * X_i \text{ ,}$$

где *X_j* определяет знак среднего значения параметра оптимизации, соответствующего строчке плана по таблице 1. Например

$$b_{2} = \frac{1}{4} (-0, 7 - 0, 002 - 0, 87 + 0, 036) = -0, 4$$
$$b_{1} = \frac{1}{4} (-0, 7 + 0, 002 + 0, 87 + 0, 036) = 0, 05$$

Полученные значения коэффициентов указывают на то, что увеличение нагрузки ведет к росту интенсивности изнашивания, а улучшение качества смазочного материала — к снижению, и этот фактор многократно весомее фактора нагрузки, определяемого контактным давлением.

После расчета всех коэффициентов уравнение (4) имеет вид

$$\mathcal{F} = 0,4+0,05X_1-0,4X_2-0,03X_1X_2$$

это показывает, что фактор нагрузки может иметь весомость в сочетании с эффективностью действия смазочного материала.

После исключения статистически незначимых коэффициентов *b*₁ и *b*₃ уравнение регрессии принимает вид

$$\mathcal{F} = 0, 4 - 0, 4X_2$$
В соответствии с методикой, изложенной в [4] было определено, что уравнение можно считать адекватным в рамках заданных условий эксперимента при удалении статистически незначимых коэффициентов *b*₁ и *b*₃.

Выводы. Полученные результаты показали, что при использовании пленкообразующих добавок, традиционные методы определения интенсивности изнашивания не позволяют получить результат, который согласуется с эмпирическим, т.к. во всех стандартных зависимостях интенсивность изнашивания растет пропорционально увеличению нагрузки, а при введении пленкообразующих добавок она начинает снижаться до определенного предела. Как показал регрессионный анализ зависимости интенсивности изнашивания от нагрузки и от вида смазочного материала, наличие пленкообразующей добавки оказалось гораздо более существенным фактором, влияющим на интенсивность изнашивания, чем величина нагрузки. Таким образом, использование пленкообразующих добавок позволяет существенно расширить ресурсные возможности ряда тяжелонагруженных сопряжений скольжения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Поляков С.А. Самоорганизация при трении и эффект безызносности. М.: РГАУ-МСХА, 2009. 108 с.
- 2. Детали машин. Под ред. О.А. Ряховского М. Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2014. 520с.
- 3. Андриенко Л.А. Вязников В.А. Ресурс работы червячной передачи по критерию изнашивания // Известия вузов. Машиностроение. 2011.№4, с. 3–6.
- 4. Адлер Ю.П., Маркова Е.В., Грановский Ю.В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. 2 изд. М.: Наука, 1976. 278 с.

ФОРМИРОВАНИЕ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА, ПЕКТИНА И ПХ НАНОКОМПОЗИТОВ С НАНОЧАСТИЦАМИ СЕРЕБРА LAYER-BY-LAYER BUILDUP OF ULTRATHIN FILMS BASED ON CHITOSAN, PECTIN AND THEIR NANOCOMPOSITES WITH SILVER NANOPARTICLES

Куликовская В.И., Жданко Т.М., Красковский А.Н., Агабеков В.Е. Kulikouskaya V., Zhfanko T., Kraskouski A., Afabekov V.

Беларусь, ГНУ «Институт химии новых матиериалов НАН Беларуси», kulikouskaya@gmail.com

В настоящее время мультислойные полиэлектролитные пленки широко используются для изменения свойств поверхности и представляют несомненный интерес для биомедицинских приложений [1]. Целью данной работы было изучение количественных закономерностей формирования мультислойных пленок на основе пектина (Pect), хитозана (Chit) или их нанокомпозитов с наночастицами Ag. Нанокомпозиты пектин-Ag (Pect-Ag) и хитозан-Ag (Chit-Ag) были синтезированы методом «зеленой» химии [2]. Мультислойные пленки получали путем чередующейся адсорбции противоположно заряженных компонентов из их растворов, а количественные закономерности формирования пленок оценивали с помощью кварцевого микровзвешивания с диссипацией энергии.

Как видно из данных кварцевого микровзвешивания, для систем на основе пектина (рис. 1а) характерен экспоненциальный рост частоты колебания резонатора от числа бислоев. Для 10-бислойных систем величина ΔF для пленок (хитозан/пектин)₁₀ и (хитозан-Ag/пектин)₁₀ составляет 500 и 600 Гц соответственно. Изучение диссипации энергии при формировании таких систем показало, что пленки являются «мягкими»: для 10 бислоев диссипация энергии составила (120-130)х10⁻⁶, что свидетельствует о вязкоэластичных свойствах покрытия.

Толщина пленок (хитозан/пектин)₁₀ и (хитозан-Ag/пектин)₁₀, рассчитанная по вязкоэластичной модели Войта, составляет 68,8±3,2 и 90,9±9,5 нм соответственно (Табл. 1).



Рис. 1 Изменение частоты колебания кварцевого резонатора (ΔF, нормализованный 3 овертон) от числа бислоев (а) и зависимость ΔF от диссипации энергии (ΔD) (б) для мультислойных систем: (хитозан-Аg/пектин)₁₀ (1), (хитозан/пектин)₁₀ (2), (хитозан/пектин-Аg)₁₀ (3) и (хитозан-Аg/пектин-Аg)₁₀ (4)

Для мультислойных систем, в состав которых в качестве полианионного компонента входит нанокомпозит пектин-Ag, характерно линейное изменение частоты колебания резонатора от числа бислоев (рис. 1). При этом, диссипация энергии для 10 бислойной пленки (хитозан/пектин-Ag)₁₀ в 1,7 раз меньше, чем для соответствующего покрытия на основе пектина (рис. 1). Согласно данным диссипации энергии, наиболее жесткие пленки формируются путем чередующейся адсорбции двух противоположно заряженных нанокомпозитов (рис. 1). Согласно значениям модуля сдвига (Табл. 1), эластичность мультислоев увеличивается в ряду: (хитозан/пектин-Ag)₁₀ - (хитозан-Ag/пектин-Ag)₁₀ - (хитозан/пектин)₁₀ - (хитозан-Ag/пектин-Ag)₁₀ - (хитозан/пектин)₁₀ - (хитозан-Ag/пектин-Ag)₁₀ - (хитозан/пектин)₁₀ - (хитозан-Ag/пектин)₁₀ - (хитозан/пектин)₁₀ - (хитозан/пектин)₁₀ - (хитозан-Ag/пектин)₁₀ - (хитозан/пектин)₁₀ - (хитозан-Ag/пектин)₁₀ - (хитозан/пектин)₁₀ - (хитозан-Ag/пектин)₁₀ - (хитозан/пектин)₁₀ - (хитозан-Ag/пектин)₁₀ - (хитозан/пектин)₁₀ - (хитозан-Ag/пектин)₁₀

Пленка	Масса пленки, мкг/см ²	Толщина, нм	Модуль сдвига, х10⁵ Па
(хитозан/пектин) ₁₀	7,58±0,36	68,8±3,2	2,54±0,09
(хитозан-Ад/пектин) ₁₀	10,00±1,05	90,9±9,5	3,57±0,25
(хитозан/пектин-Ag) ₁₀	3,38±0,20	31,0±2,1	1,43±0,07
(хитозан-Аg/пектин-Аg) ₁₀	2,85±0,26	16,8±2,6	4,62±0,83

T <	1 1	<i>,</i>			
Тарпина	1 X	апактепи	тики м	Ανπεταςπομμεία π	πρμηκ
гаолица	1. /	αρακτερπ		τγποτείοτοείποιλ π	ic non

Таким образом, установлены количественные закономерности формирования мультислойных пленок на основе полисахаридов и их серебросодержащих нанокомпозитов. Показано, что зависимость изменения частоты колебания резонатора от числа бислоев имеет линейный и экспоненциальный характер при использовании в качестве полианионного компонента мультислойных систем пектина и нанокомпозита пектин-Аq соответственно.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного комитета по науке и технологиям Республики Беларусь и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (грант X19ИНДГ-002).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Kulikouskaya V., Pinchuk S., Hileuskaya K., Kraskouski A., Vasilevich I., Matievski K., Agabekov V., Volotovski I. Layer by Layer Buildup of Polysaccharide-containing Films: Physico-Chemical Properties and Mesenchymal Stem Cells Adhesion // Journal of Biomedical Materials Research Part A, 2018, v. 106. P. 2093–2104.
- 2. Hileuskaya K., Ladutska A., Kulikouskaya V., Kraskouski A., Novik G., Kozerozhetsc I., Kozlovskiy A., Agabekov V. 'Green' approach for obtaining stable pectin-capped silver nanoparticles: physico-chemical

characterization and antibacterial activity // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, v. 585. P. 124141.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕНТГЕНОВСКИХ АБСОРБЦИОННЫХ СПЕКТРОВ КРЕМНИЯ С УЧЕТОМ ПОВЕРХНОСТНОГО НАНОСЛОЯ ЕСТЕСТВЕННОГО ОКСИДА

MODELING OF SILICON X-RAY ABSORPTION SPECTRA TAKING INTO ACCOUNT THE NATURAL OXIDE SURFACE NANOLAYER

Курганский С.И., Дежина О.А., Манякин М.Д., Паринова Е.В., Коюда Д.А., Турищев С.Ю. Kurganskii S.I., Dezhina O.A., Manyakin M.D., Parinova E.V., Koyuda D.A. Turishchev S.Yu. *Россия, Воронежский государственный университет, kurganskii@phys.vsu.ru*

Кремний является основой современной микроэлектроники. Значительное внимание уделяется исследованию электронных свойств кремния и поиску новых функциональных наноматериалов на его основе, например [1, 2]. Эффективным методом исследования электронной и атомной структуры наноматериалов является спектроскопия ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (X-ray Absorption Near Edge Structure — XANES), чувствительная к поверхности и тонким приповерхностным слоям материала. В данной работе нами были рассчитаны спектры XANES *L*_{2,3}-края поглощения кремния для монокристаллов кремния и кварца. Параметры кристаллической структуры были взяты из базы данных [3]. Расчеты проводились в программном пакете Wien2k [4], основанном на полнопотенциальном методе линеаризованных присоединенных плоских волн теории функционала плотности (DFT). Использовалось приближение GGA-PBE для обменно-корреляционного потенциала [5]. Моделирование спектров XANES проводилось методом остовной дырки [6]. При этом использовались суперячейки размера 2×2×2.

При интерпретации экспериментального XANES $L_{2,3}$ -спектра кремния возникают две проблемы. Во-первых, этот спектр представляет собой наложение двух спектров — L_3 и L_2 , которые отражают плотность одних и тех же незанятых *s*- и *d*-состояний в зоне проводимости. Вследствие спин-орбитального расщепления остовного 2pуровня L_2 спектр смещен относительно L_3 спектра в сторону больших энергий перехода на величину 0.6 eV и имеет вдвое меньшую интенсивность. В результате подобного наложения спектральные особенности полного $L_{2,3}$ спектра удваиваются и в некоторых случаях сливаются в одну широкую полосу. Таким образом, распределение плотности состояний, которую отражает $L_{2,3}$ -спектр, в действительности остается неизвестным. Мы выполнили разложение экспериментального $L_{2,3}$ -спектра XANES [7] на L_2 - и L_3 -компоненты. В результате все спин-дублеты $L_{2,3}$ -спектра разделились и оказались отнесенными к разным спектрам – L_3 и L_2 .

Вторая проблема в экспериментальном *L*_{2,3}-спектре XANES кремния связана с тем, что кремний всегда покрыт слоем естественного оксида SiO₂, а спектр имеет глубину выхода, несколько большую, но сопоставимую с толщиной слоя этого оксида. В результате в области энергий перехода больше 105 eV появляется край поглощения кремния в оксиде SiO₂. Другими словами, спектр поглощения кристаллического кремния в области энергий перехода больше 105 eV из данного эксперимента остается неизвестным, что обусловливает актуальность прямого расчета этого спектра.

Для моделирования XANES L₃-спектра реального образца кремния, покрытого слоем естественного оксида SiO₂, применялся метод подгонки линейной комбинации (LCF) [8, 9] эталонных спектров. Согласно методу LCF, спектр рентгеновского поглощения многофазного образца (в данном случае Si+SiO₂) может быть представлен в виде линейной комбинации расчетных спектров известных эталонных фаз (Si и SiO₂). Применяя рассчитанные Si *L*₃-спектры XANES в кристаллическом кремнии и диоксиде кремния, в качестве базисных спектров процедуры LCF мы добились высокого согласия модельного спектра и экспериментального XANES *L*₃-спектра кремния покрытого слоем диоксида кремния. Наилучшее соответствие модельного спектра экспериментальному получилось при вкладах в полный спектр спектров эталонных фаз Si и SiO₂ в соотношении соответственно 51.5% и 48.5%. Как видно, вклады в полный спектр от поверхностного слоя диоксида кремния и объемного массивного

кремния оказываются примерно одинаковыми. Причина этого заключается в малой глубине выхода рентгеновского поглощения в области энергий *L*_{2,3} спектра кремния ~100 eV.

Исследование выполнено при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-20180).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Курганский С.И., Борщ Н.А. Геометрическая структура и спектральные характеристики электронных состояний кремниевых наночастиц // Физика и техника полупроводников, 2004, том 38. № 5. С. 580-584.
- Борщ Н.А., Берестнев К.С., Переславцева Н.С., Курганский С.И. Пространственная структура и электронный спектр кластеров YSin⁻ (n = 6 – 17) // Физика твердого тела, 2014, том 56. № 6. С. 1227-1232.
- 3. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов: http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php
- 4. Schwarz K., Blaha P., Madsen G.K.H. Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences // Comput. Phys. Commun., 2002, vol. 147. № 1–2. P. 71-76.
- 5. Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // Phys. Rev. Lett., 1996, vol. 77. № 18. P. 3865-3867.
- 6. Duscher G., Buczkoa R., Pennycooka S.J., Pantelides S.T. Core-hole efects on energy-loss near-edge structure // Ultramicroscopy, 2001, vol. 86. P. 355-362.
- Turishchev S.Yu., Parinova E.V., Pisliaruk A.K., Koyuda D.A., Yermukhamed D., Ming T., Ovsyannikov R., Smirnov D., Makarova A., Sivakov V. Surface deep profile synchrotron studies of mechanically modified top-down silicon nanowires array using ultrasoft X-ray absorption near edge structure spectroscopy // Scientific Reports, 2019, vol. 9. P. 8066.
- Hesterberg D., Macroscale Chemical Properties and X-Ray Absorption Spectroscopy of Soil Phosphorus, in: B. Singh, M. Grafe (Eds.), Synchrotron-Based Techniques in Soils and Sediments, Elsevier, 2010, pp. 313-356.
- Manyakin M.D., Kurganskii S.I., Dubrovskii O.I., Chuvenkova O.A., Domashevskaya E.P., Ryabtsev S.V., Ovsyannikov R., Parinova E.V., Sivakov V., Turishchev S.Yu. Electronic and atomic structure studies of tin oxide layers using X-ray absorption near edge structure spectroscopy data modelling // Materials Science in Semiconductor Processing, 2019, vol. 99. P. 28-33.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРАФИНОВЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ДИСПЕРСИЙ PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF PARAFFIN NANOSIZED DISPERSIONS

Курьяков В.Н.², Иванова Д.Д.¹ Кигуаkov V.N., Ivanova D.D. ¹ Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева ² Институт проблем нефти и газа РАН

Водные дисперсии парафинов применяются при производстве бумаги, деревообработке, при производстве древесно-стружечных плит (ДСП). Перспективным считается применение парафиновых дисперсий в качестве теплоносителей в виде систем изменяющих свое фазовое состояние (Phase Change Material, PCM). Использование таких материалов позволяет более эффективно аккумулировать тепловую энергию и высвобождать теплоту в определенном интервале температур при фазовых переходах.

Распространенными методами исследований фазовых переходов парафинов являются адиабатическая и дифференциально сканирующая калориметрия. Для исследований ротационных фаз парафинов используют методы рентгеновской дифракции. В данной работе авторами предложена оригинальная методика определения температур фазовых переходов парафинов (плавление, кристаллизация и ротаторные фазы), основанная на оптических методах. Особенностью данного метода является то, что парафин для исследований представлен в виде наноэмульсии в воде с характерным размером эмульсии около 100 нм.

Для серии *н*-алканов (от C₁₉H₄₀ до C₄₂H₈₆) приготовлены водные дисперсии и исследованы их физикохимические свойства. Определены температуры фазовых переходов исследованных *н*-алканов. Для некоторых образцов измерена зависимость дзета-потенциала частиц в дисперсии от pH среды. Также проведена серия исследований по определению предложенным оптическим методом температур фазовых переходов нефтяных парафинов.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-80007

ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ И СОСТАВ МАССИВОВ МЕДНЫХ СТРУКТУР В МАТРИЦЕ ПОРИСТОГО SIO₂ НА КРЕМНИ

ELECTRONIC STRUCTURE AND COMPOSITION OF COPPER STRUCTURE ARRAYS IN POROUS OF SILICON MATRIX

Леденева Ю.С.¹, Паринова Е.В.¹, Канюков Е.Ю.², Коюда Д.А.¹, Сиваков В.³, Турищев С.Ю.¹ Ledeneva I.S., Parinova E.V, Kaniukov E.U., Koyuda D.A., Sivakov V., Turishchev S.U. ¹Россия, Воронежский Государственный Университет, e-mail: ledeneva@phys.vsu.ru ²Беларусь, Центр Национальной Академии Наук Беларусии ³Германия, Институт фотонных технологий им. Лейбница

Наноструктуры плазмонных металлов вызывают большой интерес у исследователей из-за широкого применения таких структур в (опто)-электронных устройствах, катализе и в поверхностно-усиленном комбинационном рассеянии (ГКР). В качестве плазмонного элемента можно использовать благородные металлы такие как золото и серебро, а также медь, которая благодаря своим уникальным тепловым, оптическим и электрическим свойствам может стать относительно недорогой заменой благородных металлов. При поверхностно усиленном комбинационном рассеянии молекулярно-специфический сигнал комбинационного рассеивания усиливается на несколько порядков величины, что привлекает внимание данного метода в биоаналитике, медицине и экологии. При этом необходимы исследования направленные на определение локального атомного окружения и электронного строения таких наноструктур для понимания свойств поверхности и границ раздела, а также стабильности во времени.

Исследуемые структуры состоят из медных наноструктур, заключенных в пористом слое диоксида кремния, расположенного на кремниевой подложке. Поры в слое диоксида кремния формировали облучением структур быстрыми тяжелыми ионами (SHI: Swift Heavy Ions) с последующим жидкофазным химическим травлением, используя разбавленные водные растворы плавиковой кислоты. Диаметр пор оксидной матрицы составлял от 500 до 800 нм. Заполнение пор производили химическим жидкофазным ростом из неорганических солей меди с использованием набора режимов, позволяющих варьировать степень заполнения пор SiO₂, при этом варьировалась степень их заполнения наночастицами меди различного размера. Таким образом, было получено две серии образцов: заполнение пор наночастицами среднего размера ~ 10 нм и ~ 70 нм. В обоих случаях степень заполнения пор была: неполное покрытие дна поры, частичное заполнение поры, полное заполнение поры, переполнение объема поры с образованием глобул. Метод XANES (X-ray absorption near edge structure) использовался для анализа атомного и электронного строения. Метод позволяет получить информацию о локальной парциальной плотности свободных электронных состояний в зоне проводимости изучаемого объекта. Экспериментальные спектры были зарегистрированы на канале вывода синхротронного излучения UE52_PGM CoESCA накопительного кольца BESSY II Гельмгольц Центра Берлин. Глубина анализа при получении Cu L_{2,3}-спектров XANES составляла ~ 20 нм. Вакуум в экспериментальной камере спектрометра составлял ~ 10⁻¹⁰ Торр. В качестве спектра эталонного образца был выбран Cu L_{2,3}-спектры медной фольги. А также проводились сравнения с литературными данными.

Для исследования морфологии и атомного строения полученных массивов наноструктур меди в пористых матрицах были использован метод растровой электронной микроскопии (SEM — Scanning Electron Microscopy).

По данным SEM образцы из первой серии имеют средний размер нанокристаллов ~30 нм, ~50 нм и ~55 нм соответственно степени заполнения пор. А образец с переполнением поры представлен глобулами с размером более 100 нм, которые покрыты нанокристаллами со среднем размер около 30 нм. Образцы второй серии имеют средний размер нанокристаллов ~60 нм, ~65 нм и ~80 нм соответственно степени их заполнения. Образец с переполнением поры во второй серии имеет нанокристаллы с ярко выраженной огранкой и средним размером ~100 нм.

Медная фольга покрыта двумя оксидами — Cu₂O и CuO. Это согласуется с составом естественной оксидной пленки меди, которая представляет слой Cu₂Oна котором растет CuO.Coгласно представленным спектрам, в зависимости от степени заполнения образцов меняется степень окисления меди. Образец (1) имеет нанокристаллы со средним размером ~30 нм. Спектры данного образца говорят о том, что нанокристаллы покрыты слоем оксида Cu₂O. Образец (2) представлен глобулами размером более 100 нм на которых находятся нанокристаллы с размерами около 10 нм. И для этого образца наблюдается две фазы: Cu₂O и CuO как и в естественной оксидной пленке меди. Подобная закономерность наблюдалась для всех образцов с размерами кристаллов более 50 нм. Это можно объяснить большей площадью поверхности меди на которой происходит взаимодействие меди с кислородом.

Таким образом, методом спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения были получены спектры поглощения образцов. Показано, что степень окисления меди меняется со степенью заполнения пор и размерами нанокристаллов меди. Следовательно, состав и морфологию нанокристаллов меди можно регулировать с помощью изменения режимов синтеза.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СПЕКАНИЯ НА МОРФОЛОГИЮ НАНОЧАСТИЦ СПЛАВА ГЕРМАНИЙ-ОЛОВО, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ГАЗОВОМ РАЗРЯДЕ INFLUENCE OF THE SINTERING TEMPERATURE ON MORPHOLOGY OF ALLOY GERMANIUM-TIN NANOPARTICLES SYNTHESIZED BY SPARK DISCHARGE

Лизунова А.А.¹, Борисов В.И.¹, Иванов В.В.¹

Lizunova A.A., Borisov V.I., Ivanov V.V.

¹ Россия, Московский физико-технический институт (государственный университет), lizunova.aa@mipt.ru

Повышенный интерес к соединениям GeSn в последние годы связан с возможностью регулирования ширины запрещенной зоны в диапазоне 0 — 0.65 эВ путем вариации элементного состава сплава для получения прямозонных полупроводников с целью создания приборов, работающих в среднем инфракрасном диапазоне и возможности их внедрения в кремниевую технологию.

Переход от непрямозонной структуры полупроводника Ge1-xSnx к прямозонной может происходить по различным расчетам в диапазоне доли олова x от 2 до 20 % [1]. Экспериментально различными группами ученых сформированы псеводоморфные гетероструктуры с прямой запрещенной зоной с концентрацией олова более 9% [2, 3]. Получены наноструктурные пленки сплавов GeSn с концентрацией олова до 12.6%, обладающие шириной запрещенной зоны выше ~0,57 эВ [4]. При этом для перехода в средний ИК-диапазон необходимо получить материал с высоким содержанием олова, что проблематично из-за большого различия в периодах решеток олова и германия, а также технологических проблем выращивания кристаллических слоев методом молекулярно-лучевой эпитаксии [3]. Перспективным методом синтеза аэрозольных наночастиц сплавов является импульсно-периодическо газовый разряд [5], совмещенный с трубчатой печью для спекания наночастиц непосредствеено в потоке газа, позволяющей варьировать размерные параметры и морфологию наночастиц [6]. Получение сплавов при одновременной эрозии электродов из различных материалов методом в газоразрядном аэрозольном генераторе показан группой европейских ученых в 2010 году на примере металлических сплавов Аg-Cu, Au-Pt, Cu-W [7].

Наночастицы сплава GeSn получены в потоке аргона с чистотой 6.0 при одновременной эрозии катода из германия и анода из олова в установке импульсно-периодического газового разряда [8] при следующих условиях: напряжение на межэлекродном промежутке 3 кВ, частота следования импульсов 550 Гц в колебательном контуре, который обеспечивает затухание тока за один период. Образующиеся наночастицы увлекались потоком инертного газа 2,5 л/мин и дополнительно проходили через трубчатую печь, нагретую до температуры от 25 до 750 °C, после чего осаждались на целлюлозный фильтр АФА-PMB-20 с закрепленной на нем медной сеткой с углеродной пленкой для анализа частиц методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Дисперсный состав (распределение по размерам и концентрация) аэрозольных наночастиц в режиме реального времени измерялся с помощью аэрозольного спектрометра TSI SMPS 3936. Размер первичных наночастиц входящих в состав агломератов/агрегатов, морфология частиц, элементный и фазовый состав полученных образцов исследовались с помощью просвечивающего электронного микроскопа Jeol JEM-2100 (200 кВ).

В ходе анализа ПЭМ изображений (рисунок 1) установлено, что агломераты первичных частиц сплава GeSn формируются при 25 и 200 °C, в которых присутствует небольшое количество только кристаллов германия с размерами от 3,5 до 9 нм в аморфной матрице, предположительно сложного оксида германий-олово. При температуре печи 550 °C образуются недоконца сформированные индивидуальные наночастицы с формой близкой к сферической с оболочкой и неровными краями, встречается незначительное количество агломератов. Спекание агломератов при 750 °C приводит к образованию только индивидуальных сферических и овальных наночастиц. Согласно ПЭМ изображениям высокого разрешения большинство частиц (750 °C) является гетерогенным сплавом двух кристаллов: β-олова и кубического германия с границей раздела кристаллов внутри частицы и общей аморфной оболочкой сложного оксида предположительно GeSnO, размеры кристаллов варьируются в широком диапазоне от частицы к частице.



Рис. 1 ПЭМ изображения наночастиц сплава GeSn, полученных при различных температурах спекания. Масштабная риска 100 нм.

Средние диаметры первичных частиц, полученных при 25 и 200 °С, практически идентичны и равны 7,5 нм, при этом в образцах встречаются единичные крупные сферические частицы с диаметрами до 100 нм. При термическом нагреве аэрозоля до 550 и 750 °C образуются индивидуальные частицы сплава GeSn с близкими значениями среднего диаметра 27,4±12,3 и 28,6±10,0 нм, соответственно. Медианный размер аэрозольных частиц, измеренный с помощью аэрозольного спектрометра в потоке газа и показывающий размер агломератов частиц, падает более чем в два раза с 205 до 84 нм при увеличении температуры трубчотой печи с 25 до 750 °C, что согласуется с полученными ПЭМ изображениями наночастиц.

Таким образом, в работе показана возможность изменения морфологии частиц сплавов, полученных в газовом разряде при одновременной эрозии электродов из олова и германия, с агломератов кристаллов германия в аморфной матрице сложного оксида до индивидуальных бикристаллических частиц германий-олово при повышении температуры спекания от 25 до 750 °C. Полученные наночастицы в дальнейшем планируется использовать для создания инфракрасных устройств с помощью аэрозольной печати на полупроводниковых подложках [9].

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-79-00337).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. He G., Atwater H. A. Interband Transitions in SnxGe1-x Alloys// Physical Review Letters, 1997, V.79. I.10. Pp.1937-1940.
- 2. Mathews J., Beeler R.T., Tolle J., Xu C., Roucka R., Kouvetakis J., Menendez J. Direct gap electroluminescence from Si/Ge1–ySnySi/Ge1–ySny p-i-np-i-n heterostructure diodes// Appl. Phys. Lett., 2010, V. 97, I. 221.P. 912.
- 3. Sadofyev Y.G., Martovitsky V.P., Bazalevsky M.A., Klekovkin A.V., Averyanov D.V., Vasil'evskii I.S. Ge/GeSn heterostructures grown on Si (100) by molecular-beam epitaxy// Semiconductors, 2015, T. 49. № 1. C. 124-129.
- 4. Stange D., Wirths S., Geiger R., Schulte-Braucks C., von den Marzban B., Driesch N., et al. Optically Pumped GeSn Microdisk Lasers on Si// ACS Photon., 2016, V. 3. I.7. P. 1279 1285,

- 5. Efimov A.A,. Ivanov V.V, Bagazeev A.V., Beketov I.V., Volkov I.A., Shcherbinin S.V. Generation of aerosol nanoparticles by the multi-spark discharge generator// Technical Physics Letters, 2013, V. 39 I.12. Pp. 1053-1056.
- 6. Lizunova A.A., Efimov A.A., Arsenov P.V, Ivanov V.V. Influence of the sintering temperature on morphology and particle size of silver synthesized by spark discharge// IOP Conference Series (Materials Science and Engineering, 2018, 307(1), 012081.
- 7. Tabrizi N.S, Xu Q., Van Der Pers N.M., Schmidt-Ott A. Generation of mixed metallic nanoparticles from immiscible metals by spark discharge// Journal of Nanoparticle Research, 2010, V.12. I.1. Pp. 247-259.
- 8. Ivanov V.V, Efimov A.A, Myl'nikov D.A, Lizunova A.A. Synthesis of Nanoparticles in a Pulsed-Periodic Gas Discharge and Their Potential Applications// Russ. J. Phys. Chem., 2018, V 92, Pp 607–612.
- 9. Efimov A, Arsenov P, Kornyushin D, Lizunova A, Volkov I and Ivanov V. Aerosol Jet Printing of Silver Lines with A High Aspect Ratio on A Heated Silicon Substrate// Materials, 2020, V.13, I.3, N730.

СВЕРХПРОВОДИМОСТЬ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СПЛАВА BI-SN SUPERCONDUCTIVITY OF NANOSTRUCTURED BI-SN ALLOY

Лихолетова М.В., Чарная Е.В.

Likholetova M.V., Charnaya E.V.

Россия, Санкт-Петербургский государственный университет, m.likholetova@spbu.ru

Введение металлов и сплавов в такие структуры, как пористый оксид алюминия, цеолиты, силикатные опалы и пористые стекла позволяет создавать с высокой воспроизводимостью наноструктурированные сверхпроводники различной размерности и формы [1]. В таких структурах у сверхпроводников возникают новые квантово-механические эффекты, изучение которых представляет большой научный интерес.

В настоящей работе в качестве образца был взят нанокомпозит, представляющий собой силикатную матрицу, которая включает в себя систему связанных пор размера 7 нм. В матрицу под высоким давлением (до 10 кбар) был введен жидкий сплав Bi – Sn.

Исследования dc намагниченности в температурном диапазоне 1,8 — 10 К и в магнитных полях 0 — 90 кЭ проводились на установке Quantum Design MPMS 3. Измерения были сделаны в режимах нагрева после охлаждения образца в нулевом поле (ZFC) и последующего охлаждения в поле (FC). Ас намагниченность измерялась на установке Quantum Design PPMS-9. Были получены температурные зависимости в режиме FC в приложенных магнитных полях 0 — 20 кЭ при изменении амплитуды и частоты переменного поля в диапазонах 0,1 — 5 Э и 10 Гц — 7 кГц соотвественно.

Определены критические температуры перехода в сверхпроводящее состояние по измерениям dc намагниченности и действительной части ac намагниченности, а также температуры необратимости и температуры пиков мнимой части ac намагниченности в различных магнитных полях.

Построена фазовая диаграмма в плоскости H - T. На фазовой диаграмме обнаружена положительная кривизна линии верхнего критического поля при низких магнитных полях и ее переход к отрицательной кривизне с увеличением магнитного поля.

Было изучено поведение активационных барьеров системы вихрей в зависимости от приложенного магнитного поля.

Полученные данные свидетельствует о том, что образец ведет себя как «грязный» сверхпроводник второго рода. Этот результат согласуется с результатами, опубликованными в работах [2 - 4], в которых было показано,

что в условиях наноконфайнмента наноструктурированные материалы могут вести себя как сверхпроводники второго рода тогда, когда в объемном состоянии они проявляли себя как сверхпроводники первого рода. Изменение типа сверхпроводимости происходит в результате сильного уменьшения длины корреляции из-за уменьшения длины свободного пробега электронов.

Исследования проводились с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ «Центр диагностики функциональных материалов для медицины, фармакологии и наноэлектроники» при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-07-00028.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Kumzerov Y., Vakhrushev S., Nanostructures within porous media in Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology // American Scientific Publishers, 2004, v. 7. p. 811.
- 2. Moura K.O., Pirota K. R., Béron F., Jesus C.B.R., Rosa P.F.S., Tobia D., Pagliuso P.G. and de Lima O.F., Superconducting properties in arrays of nanostructured β-Gallium // Scient. Rep., 2017, 7 15306.
- 3. Hindley N.K., Watson J.H.P., Superconducting metals in porous glass as granular superconductors // Phys. Rev., 2017, 183 525.
- 4. Bose S., Ayyub P. A review of finite size effects in quasi-zero dimensional superconductors // Rep. Prog. Phys, 2014, 77 116503.

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА ПОРОШКА ФУЛЛЕРИТОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОД ДАВЛЕНИЕМ ИЗ СМЕСЕЙ ЖЕЛЕЗО-С_{60/70} EFFECT OF FULLERITE POWDER SIZE ON THE PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS SYNTHESIZED AT HIGH PRESSURE FROM IRON-C_{60/70} MIXTURES

Лукина И.Н., Апостолова М.О., Дроздова Е.И., Черногорова О.П.

Lukina I.N., Apostolova M.O., Drozdova E.I., Chernogorova O.P.

Россия, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, lukina.i.n@yandex.ru

Углеродные материалы, имеющие фуллереноподобную структуру, обладают одновременно высокой твердостью и высокой упругостью. Такая структура состоит из изогнутых графеновых плоскостей, в отдельных местах связанных между собой прочными ковалентными связями, образующими трехмерный пространственный каркас. Наличие прочных связей препятствует сдвигу графеновых плоскостей, что дает высокую твердость, а изгиб таких плоскостей обеспечивает высокую упругость [1-3]. К сверхупругим углеродным материалам с фуллереноподобной структурой относят тонкие пленки, содержащие азот [1] или водород [2], а также некоторые продукты превращения фуллеренов под давлением [3]. Структура (кристаллическая, полимеризованная и разупорядоченная) и свойства (плотность, твердость, модуль упругости и т.д.) продуктов превращения фуллеритов под давлением варьируются в широких диапазонах в зависимости от параметров обработки (давления, температуры, схемы нагружения) и состава исходных фуллеритов (С₆₀, С₇₀, неразделенная смесь С_{60/70} и др.) [4-6]. Изучение закономерностей превращения фуллеритов в сверхупругую твердую фазу в зависимости от условий термобарического воздействия необходимо для того, чтобы управлять структурой и, соответственно, физикомеханическими свойствами, как самих формирующихся частиц, так и армированных ими металлических композиционных материалов (КМ). Особый интерес представляют КМ на основе железа. Открытие новых форм углерода, таких как фуллерены, нанотрубки, графен стимулировало изучение их поведения в железной матрице. При обычных металлургических методах выплавки сплавов такое взаимодействие подчиняется диаграмме

«железо-углерод» и не зависит от формы исходного углерода. Методы порошковой металлургии при «щадящих» температурных режимах консолидации смеси порошков исходных компонентов позволяют сохранить индивидуальные характеристики углеродной фазы и использовать их для достижения требуемых свойств компакта. Наибольший интерес из перечисленных углеродных модификаций представляют фуллерены, в частности, благодаря тому, что после коллапса под давлением они превращаются в сверхупругий твердый углерод. В процессе высокотемпературного прессования смеси порошков железа и фуллеритов углерод диффундирует из фуллеритов в Fe матрицу, что приводит к ее упрочнению [7].

В представленной работе продукты превращения фуллеренов различного грансостава в смеси с порошком железа исследованы методами комбинационного рассеяния света и микроиндентирования. В работе использовали исходные агрегаты кристаллов смеси из неразделенных С₆₀+С₇₀, то есть промежуточный продукт при получении чистых фуллеритов С₆₀ и С₇₀. Фуллериты были рассеяны на 4 фракции: + 0,315, (-0,315+0,125), (-0,125+0,060) и (-0,060) мм. Для приготовления КМ использовали порошок карбонильного железа размером порошка 85-60 мкм. Образцы КМ на основе железа содержащие 10 вес.% фуллеритов, были изготовлены на гидравлическом прессе с усилием 630 тонн в стандартных камерах высокого квазигидростатического давления типа «чечевица», используемых для синтеза сверхтвердых материалов. Скомпактированные таблетки диаметром 10 мм и высотой 5-6 мм, весом 2 г были получены под давлением порядка 5 ГПа при температурах 1200-1400 К. Механические свойства углеродных фаз высокого давления измеряли с помощью микротвердомера Shimadzu с регистрацией кривой нагружения-разгружения под нагрузкой 50 г с пирамидой Виккерса по ГОСТ Р 8.748-2011. Износостойкость и трибологические характеристики КМ исследовали с помощью установки Universal Tester UMT-3MO (CETR).

Содержание углерода в железной матрице скомпактированного образца максимально на межфазной границе с углеродной фазой и минимально в центре крупных (~200 мкм) участков железа (рис. 1). Степень насыщения матрицы углеродом и, соответственно, ее свойства зависят от условий обработки и размера исходных порошков.



Рис. 1. Структура КМ на основе железа, армированного частицами сверхупругого твердого углерода, (а) и результаты микрорентгеноспектрального анализа химического состава по точкам 1 – 20 (б)

Армирующие частицы, полученные в диапазоне температур 1200-1400 К в КМ на основе Fe, демонстрируют разную степень завершенности образования сверхупругой твердой фазы в зависимости от размера фракции (от +315 до -60 мкм) (рис. 2). В крупных частицах при низкой температуре синтеза образуются двумерно полимеризованные фуллериты (рис. 2а), тогда как фуллериты самой мелкой фракции превращаются в разупорядоченный графитоподобный углерод во всем диапазоне температур синтеза с увеличением степени графитизации при 1400 К (рис. 26).



Рис. 2. Спектры КРС углеродных частиц, полученных из С_{60/70} крупной (а) и мелкой (б) фракций при температурах 1200-1400 К.

Износостойкость КМ, армированных частицами сверхупругого твердого углерода, определяется степенью завершенности превращения и степенью графитизации. Образцы, полученные при 1200 К с частицами самой крупной фракции, которые представляют собой полимеризованные фуллериты (твердость *H*_{IT} = 8,9 ГПа и упругое восстановление η_{IT} = 63%), характеризуются высокой интенсивностью изнашивания при всех условиях испытания (рис. 3, табл. 1).



*Рис. 3. Интенсивность изнашивания КМ, армированных углеродными частицами из С*_{60/70} разных фракций, в зависимости от температуры синтеза при испытаниях на износостойкость по абразиву с зерном 80 мкм (а) и 18 мкм (б)

Таблица 1. Характеристики армирующих частиц (твердость индентирования H_{IT}, модуль индентирования E_{IT} и отношение работы упругой деформации к общей работе деформации при индентироании η_{IT}) и триботехнические характеристики (коэффициент трения μ и интенсивность изнашивания I) композиционных материалов.

Грануло- метрический состав исходных С _{60/70} , мкм	Темпе- ратура синтеза (К)	Свойства фазы <i>Н</i> _П (ГПа)/ <i>Е</i> _П (ГПа)/ <i>ח</i> _П (%)	Твердость матрицы <i>Н</i> т (ГПа)	μ	/(мг/м), зерно абразива 18 мкм	/(мг/м), зерно абразива 80 мкм
	1200	8,9/78/63	6,5	0,60	7,21	3,69
+315	1300	11/49/87	6,4	0.22	0,17	0,81
	1400	13/67/88	6,4	0.20	0,71	0,62
	1200	17/92/84 и	7,3	0.18		
215,125		9,9/82/65			0,36	3,94
-310+120	1300	14/76/88	8,1	0.19	0,37	0,47
	1400	14/72/90	9,4	0,30	0,72	0,76
	1200	12/66/86	9,9	0,27	0,41	0,65
-125+60	1300	14/73/88	8,8	0,20	0,46	0,78
	1400	14/76/89	9,9	0.25	0,3	0,49
	1200	15/86/83	7,9	0.16	0,49	0,56
60	1300	9,7/48/87	7,6	0,24	1,64	1,36
-00	1400	3,2/29/41 и	9.2	0,25		
		10,2/54/87			3,38	1,66

Композиционный материал, армированный частицами из фуллеренов более мелкой фракции (-315+125 мкм), после синтеза при 1200 К содержит как полимеризованные фуллериты (H_{T} = 9,9 ГПа и η_{T} = 65%), так и сверхупругие твердые частицы (H_{T} = 17 ГПа и η_{T} = 84%) (табл. 1). Этот КМ демонстрирует высокую износостойкость при более мягких условиях испытания (на мелкозернистом абразиве), когда «работают» превратившиеся частицы, но на крупнозернистом абразиве такой образец имеет низкую износостойкость. В свою очередь, частицы из фуллеритов самой мелкой фракции (-60 мкм) наиболее работоспособны после синтеза при низкой температуре, а при 1400 К происходит их частичная графитизация (рис. 2), приводящая к снижению износостойкости при всех условиях испытаний (рис. 3, табл. 1).

Таким образом, армирующие частицы, полученные под давлением 5 ГПа из фуллеритов С_{60/70} в диапазоне температур 1200-1400 К в КМ на основе Fe, в зависимости от размера фракции исходных фуллеритов (от +315 до -60 мкм) демонстрируют разную степень завершенности образования сверхупругой твердой фазы. В частицах крупных фракций, полученных при 1200 К, сохраняются полимеризованные фуллериты, тогда как в частицах самой мелкой фракции, полученных при 1300 и 1400 К, наблюдается частичная графитизация. Износостойкость КМ, армированных продуктами превращения фуллеритов под давлением, определяется степенью завершенности превращения. При исчезновении полимеризованных фуллеритов в структуре крупных частиц износостойкость КМ возрастает в ~4,5 раз на абразиве с зерном 80 мкм и более чем в 40 раз на мелкозернистом абразиве. Графитизация углеродной фазы приводит к снижению износостойкости (в ~3 раза) при сохранении относительно низкого коэффициента трения. Наиболее стабильные результаты (высокая износостойкость и относительно низкий коэффициент трения, ~0,18-0,3) при исследованном диапазоне температур синтеза КМ обеспечивают частицы сверхупругого твердого углерода, полученные из фуллеритов средних фракций (-315+60 мкм).

Работа выполнялась по государственному заданию № 075-00947-20-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Gago R., Abrasonis G., Jimenez I., Moller W. // Growth mechanisms and structure of fullerenelike carbonbased thin films: superelastic materials for tribological applications, in: Fullerene Research Advances, Carl N Kramer (ed.), Nova Science Publishers, Inc., 2008, Chapter 7. P. 145-181.
- 2. Chengbing Wang, Shengrong Yang, Qi Wang, Zhou Wang and Junyan Zhang, Super-low friction and super-elastic hydrogenated carbon films originated from a unique fullerene-like nanostructure // IOP Publishing, Nanotechnology, 2008, Vol. 19. No. 22. P. 225709.
- 3. Talyzin A.V., Dubrovinsky L.S., Oden M., Jansson U., Superhard and superelastic films of polymeric C₆₀ // Diamond and Related Materials, 2001, Vol. 10. No. 11. P. 2044-2048.
- 4. Blank V.D., Buga S.G., Dubitsky G.A., Gogolinsky K.V., Prokhorov V.M., Serebryanaya N.R., Popov V.A., High-pressure synthesis of carbon nanostructured superhard materials // Molecular Building Blocks for Nanotechnology, Springer Berlin/Heidelberg, 2007, Vol. 109. P. 393-418.
- R.A. Wood, M.H. Lewis, G. West, S.M. Bennington, M.G. Cain, and N. Kitamura, Transmission electron microscopy, electron diffraction and hardness studies of high-pressure and high-temperature treated C₆₀ // J. Phys.: Condens. Matter, 2000, Vol. 12. No. 50. P. 10411–10421.
- 6. Tchernogorova O.P., Bannykh O.A., Blinov V.M., Drozdova E.I., Dityay'ev A.A., Mel'nik N.N., Superhard carbon particles forming from fullerites in a mixture with iron powder // Mater. Sci. Eng., 2001, Vol. A 299. P. 136–140.
- 7. Дроздова Е.И., Черногорова О.П., Потапова И.Н., Влияние температуры прессования смеси порошков железа и фуллеритов на структуру и свойства полученного композиционного материала //Металлы, 2006, № 6. С.48-52.

СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ НАНОЧАСТИЦ СЕЛЕНА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ КВАТЕРНИЗИРОВАННЫМИ ПРОИЗВОДНЫМИ ХИТОЗАНА

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF SELENIUM NANOPARTICLES, STABILIZED BY QUATERNARY CHITOSAN DERIVATIVES

Луньков А.П.¹, Коновалова М.В.², Шагдарова Б.Ц.¹, Жуйкова Ю.В.¹, Ильина А.В.¹, Варламов В.П.¹ Lunkov A.P., Konovalova M.V., Shagdarova B.Ts., Zhuikova Yu.V., II'ina A.V., Varlamov V.P.

¹ Россия, Институт биоинженерии, Федеральный исследовательский центр «Фундаментальные основы биотехнологии» Российской академии наук, e-mail: fwnf1994@qmail.com

² Россия, Институт биоорганической химии им. академиков М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук

В последнее время наночастицы селена (SeNPs) привлекают значительное внимание исследователей. SeNPs находят потенциальное применение в биомедицине для лечения многих заболеваний, включая рак, диабет, воспалительные заболевания, фиброз печени и нефротоксичность, вызванную лекарственными препаратами [1]. В живых организмах Se является важным микроэлементом, который входит в состав окислительно-восстановительного центра различных антиоксидантных ферментов. Наноматериалы на основе селена имеют новые физические и химические свойства, связанные с их «нано-размерами». В области свойств наноматериалов, существует огромное пространство для разработки разнообразных продуктов с уникальными свойствами за счёт особых характеристик наноматериалов, включая размер, форму, свойства поверхности, растворимость, структуру и химический состав [2].

Аминополисахарид хитозан и его производные широко рассматриваются в качестве стабилизирующего и модифицирующего поверхность агента в синтезе наночастиц, в том числе SeNPs [3]. Биополимер обладает широким спектром биологической активности и возможностями для химической модификации. Использование аминополисахарида хитозана и его производных в качестве стабилизирующего агента при синтезе наночастиц, позволяет изменять свойства поверхности наноматериала. Возможность введения новых функциональных групп в результате полимераналогичных превращений и связывание биологически активных молекул, позволяют получать таргетные системы доставки на основе неорганических наночастиц и модифицированного полисахарида.

Были синтезированы кватернизированные водорастворимые производные хитозана, содержащие ковалентно связанную фолиевую и галловую кислоты — QCF/QCG. Полученные производные охарактеризованы методоми ИК, ¹Н ЯМР спектроскопии. Наличие фенольного фрагмента (галловой кислоты) в структуре обеспечивает сродство к белкам, восстановительную активность макромолекул. Фолиевая кислота — наиболее простой и общий лиганд, используемый для доставки лекарств в опухолевые клетки. Известно, что на поверхности активно делящихся опухолевых клеток наблюдается оверэкспрессия рецепторов фолиевой кислоты [4]. Синтезированные производные хитозана были использованы в качестве стабилизирующего и модифицирующего агента в процессе синтеза SeNPs. В отсутствие стабилизатора наблюдалось слипание и седиментация частиц в реакционной массе в течение 2 ч.. Для характеристики стабилизированных QCG/QCF-SeNPs были использованы различные аналитические методы: динамическое светорассеяние (ДСР) атомно-силовая микроскопия (АСМ) и трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ). Наблюдалось формирование сферических частиц со средним размером в интервале 119.5-238.6 нм (ДСР). Также был определён ζ-потенциал наночастиц: +34.86 - +46.73 мВ. Для доказательства наличия наличия Se в сформированных частицах был проведён элементный анализ методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Затем были изучены биологические свойства SeNPs. Антибактериальные и фунгицидные свойства наночастиц были рассмотрены на S. epidermidis, S. aureus, E. coli и C. albicans. Цитотоксические свойства QCG/QCF-SeNPs были изучены на клеточных линиях гепатокарциономы (СоІо357), кератиноцитов (НаСаТ).



Рис.1 **А** - Схема синтеза производных хитозана QCG/QCF; **В** - Схема синтеза наночастиц селена, стабилизированных QCG/QCF

Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант №19-33-90011 «Аспиранты»)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Khurana A., Tekula S., Saifi M.A., Venkatesh P., Godugu C. Therapeutic applications of selenium nanoparticles // Biomedicine and Pharmacotherapy, 2019, T. 111. March 2019. C. 802–812.
- 2. Skalickova S., Milosavljevic V., Cihalova K., Horky P., Richtera L., Adam V. Selenium nanoparticles as a nutritional supplement // Nutrition, 2017, T. 33. № 2017. C. 83–90.
- 3. Frank L.A., Onzi G.R., Morawski A.S., Pohlmann A.R., Guterres S.S., Contri R. V. Chitosan as a coating material for nanoparticles intended for biomedical applications // Reactive and Functional Polymers. 2020, T. 147. C. 104459.
- Akhtar M.J., Ahamed M., Alhadlaq H.A., Alrokayan S.A., Kumar S. Targeted anticancer therapy: Overexpressed receptors and nanotechnology // Clinica Chimica Acta. 2014, T. 436. C. 78–92.

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКРИСТАЛЛА ОДНОКОМПОНЕНТНОГО ИЛИ БИНАРНОГО СОСТАВА В РАЗЛИЧНЫХ *Р-Т*-УСЛОВИЯХ

PREDICTING THE PROPERTIES OF A SINGLE-COMPONENT OR BINARY NANOCRYSTAL AT THE DIFFERENT *P-T*-CONDITIONS

Магомедов М.Н.

Magomedov M.N.

Россия, Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики — филиал ФБГУН объединенного института высоких температур РАН, mahmaq4@mail.ru

Экспериментальное изучение размерных зависимостей свойств нанокристалла проводят, как правило, в изобарических условиях, т.е. когда давление в системе постоянно: *P* = const. Вместе с тем теоретические расчеты проводят, в большинстве работ, для изохорического процесса, т.е. при постоянной плотности: *R* = const. Это связано с тем, что в эксперименте трудно сохранить постоянной плотность нанокристалла, а в теоретических моделях трудно было определить поверхностное давление, а потому и уравнение состояния нанокристалла. Разработанная нами в [1-3] методика расчета единственная в мире, которая позволяет рассчитать уравнение состояния нанокристалла. Поэтому с помощью этой методики нам удалось изучить изменение свойств нанокристалла как при изохорическом (*R* = const), так и при изобарическом (*P* = const) изменении размера нанокристалла. Данная методика была первоначально разработана нами для однокомпонентного вещества [1-3], но в дальнейшем она была обобщена в [4] на случай нанокристалла бинарного состава.

В данной работе мы изучим уравнение состояния и барические зависимости различных свойств неупорядоченного твердого раствора замещения ГЦК-AuFe. При этом данные свойства будут изучены как для макрокристалла, так и при изоморфно-изотермическом уменьшении числа атомов в нанокристалле данного сплава.

Метод расчета свойств нанокристалла простого вещества. Для расчета решеточных свойств нанокристалла однокомпонентного вещества необходимо определить, как потенциал взаимодействия пары его атомов, так и метод расчета, который основан на этом потенциале. Представим парное межатомное взаимодействие в виде потенциала Ми–Леннард-Джонса, который имеет следующий вид:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[a \left(\frac{r_{o}}{r} \right)^{b} - b \left(\frac{r_{o}}{r} \right)^{a} \right]$$
(1)

где *D* и *г*₀ – глубина и координата минимума потенциала, *b* > *a* > 1 – численные параметры.

Тогда, используя приближение «взаимодействия только ближайших соседей» температуру Дебая как функцию первого координационного числа и расстояния между центрами ближайших атомов можно определить из выражения [5]:

$$\Theta(k_n, c) = A_w(k_n, c) \xi \left[-1 + \left(1 + \frac{8D}{k_B A_w(k_n, c) \xi^2} \right)^{1/2} \right].$$
⁽²⁾

Здесь k_B — постоянная Больцмана, k_n — первое координационное число, которое в нанокристалле зависит как от его размера, так и от формы его поверхности [1, 2], $c = (6k_p v/\pi)^{1/3}$ — расстояние между центрами ближайших атомов, v = v/N — удельный объем, V и N — объем и число атомов в нанокристалле, функция A_w возникает из-за учета энергии «нулевых колебаний» атомов в кристалле:

$$A_{w}(k_{n},c) = K_{R} \frac{5k_{n}ab(b+1)}{144(b-a)} \left(\frac{r_{o}}{c}\right)^{b+2}, \qquad K_{R} = \frac{\hbar^{2}}{k_{B}r_{o}^{2}m}, \qquad \xi = \frac{9}{k_{n}(\infty)}, \qquad (3)$$

где m – масса атома, \hbar – постоянная Планка, k_{ρ} – коэффициент упаковки структуры, $k_{n}(\infty)$ – первое координационное число в объеме нанокристалла.

Если для нанокристалла с геометрической поверхностью Гиббса применимо приближение «взаимодействия только ближайших соседей», то зависимость энергии нанокристалла от размера и формы будет определяться зависимостью от размера и формы среднего (по нанокристаллу) значения первого координационного числа. В этом случае, используя для колебательного спектра нанокристалла модель Эйнштейна, для удельной (на атом) свободной энергии Гельмгольца нанокристалла можно принять выражение [1-3]:

$$f_H(k_n, c, T) = \left(\frac{k_n}{2}\right) D \cdot U(R) + 3k_B \Theta_E(k_n, c) \left\{\frac{1}{2} + \left(\frac{T}{\Theta_E(k_n, c)}\right) \ln\left[1 - \exp\left(-\frac{\Theta_E(k_n, c)}{T}\right)\right]\right\}, \quad (4)$$

где Θ_{E} – это температура Эйнштейна, которая связана с температурой Дебая соотношением: $\Theta = (4/3)\Theta_{E_{r}}$ $R = r_{o}/c$ – относительная линейная плотность кристалла, функция потенциальной энергии, в соответствии с (1), равна:

$$U(R) = \frac{aR^b - bR^a}{b - a}$$

Положим, что зависимость функции k_n от размера и формы нанокристалла с поверхностью Гиббса не зависит от плотности (*R*) и температуры, а определяется только числом атомов в нанокристалле (*N*), параметром его формы (*f*) и постоянными $k_n(\infty)$ и k_p . Тогда из (4) для уравнения состояния $P(k_n, v, T)$ и изотермического модуля упругости (*B*_T) можно получить [2, 3]:

$$P = -\left(\frac{\partial f_H}{\partial v}\right)_T = \left[\frac{k_n}{6}D \cdot U'(R) + 3k_B\Theta_E \cdot \gamma \cdot E_w\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right]\frac{1}{v}$$
(5)

$$B_T = -v \left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = P + \left[\frac{k_n}{18} D \cdot U''(R) + 3k_B \Theta_E \cdot \gamma \cdot (\gamma - q) \cdot E_w \left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 3N \cdot k_B \cdot \gamma^2 \cdot T \cdot F_E \left(\frac{\Theta_E}{T}\right)\right] \frac{1}{v}.$$
 (6)

Здесь введены следующие функции:

$$E_{w}(y) = 0.5 + \frac{1}{\left[\exp(y) - 1\right]}, \qquad F_{E}(y) = \frac{y^{2} \exp(y)}{\left[\exp(y) - 1\right]^{2}}, \qquad (7)$$

$$U'(R) = R\left[\frac{\partial U(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(R^b - R^a)}{b - a} \qquad \qquad U''(R) = R\left[\frac{\partial U'(R)}{\partial R}\right] = \frac{ab(bR^b - aR^a)}{b - a}$$

Из формулы (2) легко найти выражения для первого (γ), второго (q) и третьего (z) параметров Грюнайзена:

$$\gamma = -\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial \ln v}\right)_T = \frac{b+2}{6(1+X_w)}, \qquad q = \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial \ln v}\right)_T = \gamma \frac{X_w (1+2X_w)}{(1+X_w)}, \qquad (8)$$
$$z = -\left(\frac{\partial \ln q}{\partial \ln v}\right)_T = \gamma (1+4X_w) - 2q = \gamma \left(\frac{1+3X_w}{1+X_w}\right) = \frac{(b+2)}{6} \frac{(1+3X_w)}{(1+X_w)^2},$$

где введена функция: $X_w = A_w \xi / \Theta$, которая определяет роль квантовых эффектов.

Так как температура Дебая (2) не зависит от температуры при изохорическом нагреве, то изохорную и изобарную теплоемкости можно определить в следующем виде [2, 3]:

$$C_{\nu} = 3N \cdot k_B \cdot F_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right), \qquad \qquad \mathcal{L}_{\rho} = \mathcal{L}_{\nu}(1 + \gamma \alpha_{\rho} T), \qquad (9)$$

где изобарный коэффициент теплового объемного расширения можно рассчитать по уравнению Грюнайзена [2, 3]:

$$\alpha_{p} = \left(\frac{\gamma}{k_{a}}\right) \frac{C_{v}}{V \cdot B_{T}} = \frac{\gamma \cdot C_{v}}{k_{a} \cdot N \cdot B_{T} [\pi r_{o}^{3} / (6k_{p})]} \left(\frac{v_{o}}{v}\right), \qquad v_{o} = \frac{\pi r_{o}^{3}}{6 k_{p}}.$$
(10)

Полученные выражения (2)-(10) позволяют рассчитать зависимость, как уравнения состояния, так и указанных свойств от нормированного объема $V/V_0 = (c/r_0)^3 = R^{-3}$ и температуры *T* для однокомпонентного нанокристалла с заданной структурой (т.е. при данных значениях $k_n(\infty)$ и k_p) если известны параметры межатомного потенциала (1) и функциональная зависимость первого координационного числа от размера и формы нанокристалла, т.е. функция $k_n(N, f)$.

Для определения функции $k_n(N, \hbar)$ была разработана RP-модель нанокристалла [1-3], суть которой в следующем. Положим, что нанокристалл со свободной поверхностью Гиббса имеет вид прямоугольного параллелепипеда с квадратным основанием, ограненный гранями типа (100). Величина $f = N_{ps}/N_{po}$ – это параметр формы, который определяется отношением числа атомов на боковом ребре N_{ps} к числу атомов на ребре основания N_{po} . Для стержневидной формы f > 1, для куба f = 1, для нанокристалла пластинчатой формы f < 1. Число атомов в нанокристалле, равное: $N = f N_{po}^{3}/\alpha$, изменяется в пределах: $2^3/\alpha \le N \le \infty$, где $\alpha = \pi/(6 k_p)$ – параметр структуры.

Ограничение системы поверхностью приводит к обрыву межатомных связей на границе. Поэтому если использовано приближение взаимодействия «только ближайших соседей», то вместо первого координационного числа $k_n(\infty)$ необходимо брать $k_n(N, \hbar)$ – среднее (по нанокристаллу) значение первого координационного числа, которое будет зависеть как от N, так и от f. При этом структуру системы (которая определяется коэффициентом упаковки k_p) полагаем неизменной: $k_p = \text{const.}$

В рамках RP-модели зависимость нормированного среднего значения первого координационного числа от размера (*Л*) и формы нанокристалла имеет вид [1-3]:

$$k_n^* = \frac{k_n(N, f)}{k_n(\infty)} = 1 - Z_s(f) \left(\frac{\alpha^2}{N}\right)^{1/3},$$
(11)

. . .

где $k_n(\infty) = k_n(N = \infty)$ — первое координационное число для макрокристалла,

$$Z_s(f) = \frac{1+2f}{3f^{2/3}}.$$
 (12)

Функция формы $Z_{s}(f)$ достигает минимума, равного единице при f = 1, т.е. для формы куба. Для пластинчатых (f < 1) или стержневидных (f > 1) форм значение $Z_{s}(f)$ больше единицы. Поэтому функция $k_{rk}(f)^*$ при любом N имеет максимум при f = 1, т.е. для наиболее энергетически оптимальной — кубической формы прямоугольного параллелепипеда.

Объем и площадь поверхности для RP-модели равны:

$$V = N_{\rho o}^{3} f c^{3} = N \alpha c^{3}, \qquad \Sigma = 6 c^{2} \alpha_{s} (N \alpha)^{2/3} Z_{s}(\hbar)$$

где α_s — коэффициент, учитывающий плотность упаковки атомов на грани (т.е. в поверхностном слое) нанокристалла: $\alpha_s \cong \alpha^{2/3}$. Легко видеть, что объем нанокристалла *V* не зависит от формы системы, т.е. от величины *f*.

В рамках RP-модели для σ(*N*, *f*) — удельной (на единицу площади) поверхностной энергии грани (100) нанокристалла, ее изохорной и изобарной производных по температуре и для *P*_{sf} — поверхностного давления можно получить следующие выражения [1-3]:

$$\sigma(N,f) = -\frac{k_n(\infty)DR^2}{12\alpha^{2/3}r_0^2}L_E(N,f)$$
(13)

$$\sigma'(T)_{\nu} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{c,N,f} = -\frac{3k_BR^2\gamma(N,f)}{2\alpha^{2/3}(b+2)r_0^2k_n(N,f)^*}F_E\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^{\prime}$$
(14)

$$\sigma'(T)_{P} = \left(\frac{\partial\sigma}{\partial T}\right)_{P,N,f} = \sigma'(T)_{v} + v \cdot \alpha_{p} \left(\frac{\partial\sigma}{\partial v}\right)_{T,N,f} = \sigma'(T)_{v} - \frac{2}{3}\sigma \cdot \alpha_{p} \cdot \Delta_{p'}$$
(15)

$$P_{sf} = \left[\frac{\partial(\sigma\Sigma/N)}{\partial v}\right]_{T,N} = P_{ls}(1 - \Delta_p)$$
(16)

где давление Лапласа *P*_в и введенные функции имеют следующий вид:

$$P_{ls} = \frac{2\Sigma}{3V} \sigma = \frac{4\alpha_s Z_s(f)}{(\alpha N)^{1/3} c} \sigma = 4\alpha_s \frac{(1-k_n^*)}{\alpha c} \sigma$$
(17)

$$L_E(N, f) = U(R) + 3H_w(N, T)$$
 (18)

$$\Delta_{p} = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial \ln(\sigma)}{\partial \ln(c)} \right]_{T,N,k_{p},f} = 1 + \frac{1}{2L_{E}(N,f)} \left\{ U'(R) - 9 \left[q - \gamma \cdot t_{y} \left(\frac{\Theta_{E}}{T} \right) \right] H_{w}(N,T) \right\}, \quad (19)$$

$$H_{w}(N,T) = \frac{6\gamma(N,f)}{(b+2)} \left[\frac{k_{B}\Theta_{E}(N,f)}{Dk_{n}(N,f)} \right] E_{w} \left(\frac{\Theta_{E}}{T} \right), \qquad t_{y}(y) = 1 - \frac{2y \exp(y)}{[\exp(2y) - 1]}.$$
(20)

Зависимость коэффициента Пуассона μ_{ρ} от размера и формы нанокристалла при различных значениях температуры и плотности можно рассчитать из соотношения:

$$\mu_{p}(N,T) = \frac{1}{2} - \frac{1}{48 \cdot X_{sc}(N,T) \cdot [\gamma(N)]^{2}} \quad X_{sc}(N,T) = \frac{\sigma(N,T)}{c \cdot B_{T}(N,T)} \quad (21)$$

При положительном значении P_{sf} поверхностное давление сжимает нанокристалл, как это обычно и допускается. Очевидно, что в «термодинамическом пределе» (т.е. когда $N \to \infty$ и $V \to \infty$ при v = V/N = const) функции P_{ls} из (17) и P_{sf} из (16) исчезают, ибо в этом случае: $k_n^*(N \to \infty) \to 1$, а выражения из (13)-(15)

преобразуются в формулы для макрокристалла. При *T* → 0 К функции из (14) и (15) стремятся к нулю при любом *N*, что согласуется с третьим началом термодинамики в «сильной» формулировке Планка.

Отметим, что поверхностное давление также можно найти и из выражения (5), как разницу между давлениями, рассчитанными для макро- и нано-кристалла:

$$P_{sf} = P(T, v, N=\infty) - P(T, v, N, f).$$
(22)

Таким образом, полученная в рамках RP-модели функция $k_n(N, f)$ вместе с формализмом из (2)-(21) позволяют рассчитать зависимость всех решеточных и поверхностных свойств от размера и формы нанокристалла при любых (соответствующих твердой фазе) *P*-*T*-условиях.

Но для реализации формализма из (2)-(21) необходимо знать параметры потенциала (1). Для однокомпонентных веществ метод самосогласованного определения всех 4-х параметров потенциала (1) был предложен нами в [6, 7]. При расчете данных параметров для вещества бинарного состава типа AB, мы использовали метод «среднего атома» [4], в котором твердый раствор $A_{1-c}B_c$ из N_A и N_B атомов с разной атомной массой m_A и m_B моделируется изоструктурным виртуальным кристаллом из $N = N_A + N_B$ одинаковых «средних» атомов. Значение m(C) — массы «среднего атома» такого виртуального вещества будет зависеть от концентрации раствора ($C = N_B/N$) и рассчитывается, как среднее гармоническое от масс составляющих сплав атомов по формуле:

$$m(C) = \left(\frac{P_{\rm A}}{m_{\rm A}} + \frac{P_{\rm B}}{m_{\rm B}}\right)^{-1}.$$
(23)

Входящие в (23) функции *P*_A и *P*_B = 1 – *P*_A это геометрические вероятности обнаружить атом A и B в твердом растворе замещения. Они определяются как вероятность того, что точка, случайно поставленная на линию длинной: (1 – *C*)*r*_{oA} + *Cr*_{oB}, попадет на отрезки *r*_{oA} или *r*_{oB}, соответственно:

$$P_{\rm A}(C) = \frac{(1-C)r_{\rm oA}}{(1-C)r_{\rm oA} + Cr_{\rm oB}}, \qquad P_{\rm B}(C) = \frac{Cr_{\rm oB}}{(1-C)r_{\rm oA} + Cr_{\rm oB}}.$$
 (24)

Для среднего значения какого-либо из четырех *H*-параметра парного межатомного потенциала Ми– Леннард-Джонса (1) данного сплава было получено выражение [4]:

$$H(A_{1-c}B_{c}) = P_{A}^{2} H_{A} + P_{B}^{2} H_{B} + 2P_{A}P_{B} H_{AB}, \qquad (25)$$

где H_{AB} — параметр межатомного потенциала (1) для решетки, в которой с равной вероятностью обнаруживаются атомы обеих сортов ($P_i = 0.5$), с учетом релаксации такой решетки к минимуму термодинамического потенциала [4]:

$$r_{oAB} = \left(\frac{r_{oA}^{3} + C_{N}r_{oB}^{3}}{1 + C_{N}}\right)^{1/3},$$

$$D_{AB} = (D_{A}D_{B})^{1/2}, \quad b_{AB} = (b_{A} + b_{B})/2, \quad a_{AB} = (a_{A} + a_{B})/2.$$
 (26)

Здесь параметр *С*_N, учитывающий разницу в модулях сжатия (*B*) кристаллов чистых компонент для смешанной решетки, в которой с равной вероятностью можно обнаружить атомы обеих сортов, имеет вид:

$$C_N = \frac{B_{\rm B}}{B_{\rm A}} \left(\frac{r_{\rm oA}}{r_{\rm oB}} \right)^3 \,. \tag{27}$$

Таким образом, в модели «среднего атома» твердый раствор A_{1-c}B_c двух изоструктурных кристаллов, моделируется виртуальным кристаллом, в котором масса «среднего атома» и параметры потенциала (1), зависят от концентрации и параметров потенциала (1) для чистых однокомпонентных кристаллов.

Расчет свойств твердого раствора замещения золото-железо. Для расчетов был взят неупорядоченный твердый раствор замещения с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой: ГЦК-Au_{1-c}Fe_c; $k_n(\infty) = 12$, $k_p = 0.7405$. Этот сплав благодаря своей хорошей биосовместимости и уникальным физическим свойствам находит различное применение как в технике, так и в медицине. Для сплава ГЦК-Au_{1-c}Fe_c, используя значения параметров потенциалов и модулей упругости (при P = 0 и T = 0 К) чистых кристаллов из таблицы 1, получим следующие необходимые для расчетов величины:

$$C_N = 0.764501$$
, $r_{oAuFe} = 2.7416 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $D_{AuFe}/k_B = (D_{Au}D_{Fe})^{1/2}/k_B = 7887.06 \text{ K}$,
 $b_{AuFe} = (b_{Au} + b_{Fe})/2 = 12.155$, $a_{AuFe} = (a_{Au} + a_{Fe})/2 = 2.460$.

Полученные параметры потенциала (1), температура Дебая и первый параметр Грюнайзена для богатого золотом сплава (ГЦК-Au_{0.95}Fe_{0.05}) представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры ГЦК кристаллов Au и Fe, и полученные на их основе параметры потенциала (1), температура Дебая и первый параметр Грюнайзена для сплава Au_{0.5}Fe_{0.5}

Кристалл	BT	m	Γ ₀	D / K _B	b	а	Θ(<i>R</i> =1)	γ(<i>R</i> =1)
	GPa	a.m.u.	10 ^{−10} m	К			K	
FCC-Au	167 [8]	196.967	2.8751 [7]	7419.160	16.05	2.80	205.879	3.001
FCC-γ-Fe	88.5 [10]	55.847	2.5445 [9]	8384.467	8.26	2.12	313.569	1.704
Au _{0.95} -Fe _{0.05}		177.055	2.8631	7460.868	15.70	2.77	215.491	2.943

На рисунках 1 и 2 показаны рассчитанные зависимости параметра потенциала r_0 и температуры Дебая Θ (при R=1) сплава от C – концентрации γ -Fe. На рисунке 1 сплошная кривая – результат расчета $r_0(C)$. Лежащая ниже пунктирная прямая – расчет для $r_0(C)$ по формуле Вегарда. Символами показаны экспериментальные данные для c – кратчайшего расстояния между центрами ближайших атомов ($c = 2^{-1/2} I = 0.7071 I$, где I – параметр решетки), полученные при T = 300 К: сплошные кружки – данные из [11], открытые кружки – из [12].

При этом в [11, 12] значения с для чистых кристаллов и сплава измерялись при 300 К:

$$\alpha$$
(Au)/[10⁻¹⁰ m] = 2.88358 - 2.88415 [11]; 2.87743 - 2.88401 [12];
 α (Fe)/[10⁻¹⁰ m] = 2.55407 - 2.57868 [11].

Потому данные из [11, 12] несколько выше, чем соответствующие значения параметра *г*о.

С помощью (2), (3) и (8) были рассчитаны температуры Дебая и параметры Грюнайзена сплава: $\Theta(m)$, $\gamma(m)$, q(m), z(m), z(m), и парциальные значения данных параметров для составляющий сплав компонентов: $\Theta(m)$, $\gamma(m)$, q(m), z(m), т.е. для подрешетки атомов массой m_i , в которой все параметры межатомного потенциала меняются с концентрацией по формулам (24)-(27). Поэтому на Рис. 2 представлены концентрационные зависимости как для температуры Дебая сплава AuFe (центральная кривая), так и для парциальных температур Дебая подрешеток Fe (верхняя линия) и Au (нижняя линия). Пунктирной прямой показана зависимости среднего арифметического по концентрации γ -Fe от температур Дебая чистых кристаллов.



Рис. 1 Изменение рассчитанного параметра г₀ и экспериментального значения с — кратчайшего расстояния между центрами ближайших атомов в твердом растворе AuFe в зависимости от концентрации ГЦК-γ-Fe.

AuFe 250 250 200 Au Au 150 0.0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0 Conc (Fe)

Fe

Рис. 2 Концентрационные зависимости для температуры Дебая (при R=1) сплава AuFe (центральная кривая) и для температур Дебая подрешеток Fe (верхняя линия) и Au (нижняя линия).

Используя параметры межатомного потенциала из таблицы 1 были рассчитаны свойства твердого раствора замещения ГЦК-Au_{0.95}Fe_{0.05} при трех температурах: T = 100, 300, 500 К. Расчеты были выполнены для макрокристалла ($N = \infty$), и для нанокристалла кубической формы (f = 1) с числом атомов на ребре $N_{po} = 6$, т.е. состоящим из $N = f N_{po}^3/\alpha = 306$ атомов.



Рис. З Изменение Р(v/v_o) для ГЦК- Аи_{0.95}Fe_{0.05} с изменением N при T = 100, 300, 500 К.

Рис. 4 Барическая зависимость Θ –температуры Дебая ГЦК-Аи_{0.95}Fe_{0.05}.

На рисунках 3-10 показаны изоморфно-изомерно-изотермические (т.е. при *f*, *N*, *T* = const) зависимости для различных свойств сплава ГЦК-Аи_{0.95}Fe_{0.05}. Толстые линии 1, 3, 5 — изотермы *T* = 500, 300, 100 К для макрокристалла (*N* = ∞). Тонкие линии 2, 4, 6 — изотермы *T* = 500, 300, 100 К для нанокристалла (*N* = 306, *f* = 1). На Рис. 3 показано изменение уравнения состояния от *и*/*и*₀ — нормированного объема, а на Рис. 4-10 показаны барические зависимости следующих свойств: 4 — температура Дебая, 5 — модуль упругости, 6 — производная модуля упругости по давлению, 7 — коэффициент теплового объемного расширения, 8 — изобарная теплоемкость, 9 — удельная поверхностная энергия грани (100), 10 — коэффициент Пуассона.



Рис. 5 Изменение $B_{T} = -v(\partial P/\partial v)_{T} - модуля упругости$ $Au_{0.95}Fe_{0.05} с ростом давления.$



Рис. 7 Изменение $\alpha_p = [\partial ln(V)/\partial T]_p - коэффициента$ $теплового расширения ГЦК- <math>Au_{a95}Fe_{a.05}$ с ростом давления.



Рис. 9 Изменение удельной поверхностной энергии ГЦК-Au_{0.95}Fe_{0.05} с ростом давления.



Рис. 6 Изменение $B'(P) = (\partial B_T / \partial P)_T - для ГЦК-AU_{0.95}Fe_{0.05}$ с ростом давления.



Рис. 8 Изменение C_p = C_v(1 + γ·α_p·T) – изобарной теплоемкости ГЦК-Аи_{0.95}Fe_{0.05} с ростом давления.



Рис. 10 Изменение коэффициента Пуассона Au_{0.95}Fe_{0.05} с ростом давления.

Выводы. Из рисунка 3 видно, что на изотермах существуют точки, в которых поверхностное давление меняет знак: $P_{sl}(0) = P(T, l(0), N=\infty) - P(T, l(0), N, l) = 0$. Эти точки разделяют области растяжения и сжатия нанокристалла поверхностным давлением. С ростом температуры (либо при отклонении формы нанокристалла от кубической) величина $P_{sl}(0)$ увеличивается, а значение l(0) уменьшается. Температура Дебая и модуль упругости уменьшаются как при изомерном увеличении температуры, так и при изотермическом уменьшении размера нанокристалла. Коэффициент теплового расширения, изобарная теплоемкость и коэффициент Пуассона увеличиваются как при изомерном увеличении температуры, так и при изотермическом уменьшении размера нанокристалла. Как видно из Рис. 9 при низких давлениях поверхностная энергия уменьшаются как при изомерном увеличения ском уменьшении размера нанокристалла. Как видно из Рис. 9 при низких давлениях поверхностная энергия уменьшаются как при изотермическом уменьшении размера нанокристалла. Коэффициент температуры, так и при изотермическом уменьшении размера нанокристалла. Как видно из Рис. 9 при низких давлениях поверхностная энергия уменьшаются как при изомерном увеличении температуры, так и при изотермическом уменьшении размера нанокристалла. Но при изотермическом уменьшении размера нанокристалла. Но при изобарно-изотермическом уменьшении размера нанокристалла.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта № 18-29-11013_мк и Программы Президиума РАН (программа 6, грант 2-13).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Магомедов М.Н., О зависимости поверхностной энергии от размера и формы нанокристалла // Физика Твердого Тела, 2004, том 46. № 5. С. 924-937. DOI: 10.1134/1.1744976
- 2. Магомедов М.Н., О статистической термодинамике «безопорного» нанокристалла: Кремний // Кристаллография, 2017, том 62. № 3. С. 487-504. DOI: 10.1134/S1063774517030142
- 3. Магомедов М.Н., Изменение термодинамических свойств при уменьшении размера нанокристалла германия в различных *Р-Т*-условиях // Российские Нанотехнологии, 2019, том 14. № 1-2. С. 19-30. DOI: 10.1134/S1995078019010063
- 4. Магомедов М.Н., Изменение термодинамических свойств твердого раствора Si-Ge при уменьшении размера нанокристалла // Физика Твердого Тела, 2019, том 61. № 11. С. 2169-2177. DOI: 10.1134/S1063783419110210
- 5. Магомедов М.Н., О температуре Дебая и параметрах Грюнайзена для ГПУ кристаллов из молекул р-H₂ и о-D₂ // Журнал Технической Физики, 2013, том 83. № 9. С. 56-62. DOI: 10.1134/S106378421309020X
- 6. Магомедов М.Н., О вычислении параметров потенциала Ми–Леннарда-Джонса // Теплофизика Высоких Температур, 2006, том 44. № 4. С. 518-533. DOI: 10.1007/s10740-006-0064-5
- 7. Магомедов М.Н., Метод определения параметров парного межатомного потенциала // Физика Твердого Тела, 2020, том 62. № 7. С. 998-1003. DOI: 10.21883/FTT.2020.07.49462.026
- 8. Batsanov S.S., Batsanov A.S., Introduction to structural chemistry. Heidelberg, London, New-York: Springer Science & Business Media, 2012. 545 p. DOI: 10.1007/978-94-007-4771-5
- 9. Магомедов М.Н., Изменение решеточных свойств и температуры плавления гранецентрированной кубической структуры железа при сжатии // Журнал Технической Физики, 2017, том 87. № 4. С. 549-556. DOI: 10.1134/S1063784217040156
- 10. Nishihara Y., Nakajima Y., Akashi A., Tsujino N., Takahashi E., Funakoshi K.I., Higo Y., Isothermal compression of face-centered cubic iron // American Mineralogist, 2012, vol 97. № 8-9. P. 1417-1420. DOI: 10.2138/am.2012.3958
- 11. Okamoto H., Massalski T.B., Swartzendruber L.J., Beck P.A., The Au-Fe (Gold-Iron) System // Bulletin of Alloy Phase Diagrams, 1984, vol 5. № 6. P. 592-601. DOI: 10.1007/BF02868322
- 12. Munoz J.A., Lucas M.S., Mauger L., Halevy I., Horwath J., Semiatin S.L., Xiao Y., Chow P., Stone M.B., Abernathy D.L., Fultz B., Electronic structure and vibrational entropies of fcc Au-Fe alloys // Physical Review B, 2013, vol 87. № 1. P. 014301(1-7). DOI: 10.1103/PhysRevB.87.014301

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НАНОЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ СЕСКВИОКСИДА ГАДОЛИНИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ АБЛЯЦИИ

Максимов Р.Н.^{1,2}, Осипов В.В.¹, Шитов В.А.¹, Подкин А.В.¹

Maksimov R.N., Osipov V.V., Shitov V.A., Podkin A.V.

¹ Россия, Институт электрофизики УрО РАН, romanmaksimov@e1.ru

² Россия, Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина

В настоящее время оптические материалы на основе сесквиоксидов редкоземельных элементов, активированные ионами Yb³⁺, Tm³⁺ или Er³⁺, вызывают повышенный интерес для использования в качестве активных сред мощных твердотельных лазеров [1]. Сесквиоксид гадолиния Gd₂O₃ кубической модификации обладает довольно коротким фононным спектром (v_{max}=569 см⁻¹) по сравнению с Y₂O₃, Lu₂O₃ и Sc₂O₃, что уменьшает вероятность многофононной безызлучательной релаксации, являющейся причиной снижения квантового выхода люминесценции. Однако получению и исследованию оптических материалов на основе Gd₂O₃ уделяется недостаточно внимания в связи с наличием полиморфного фазового превращения из кубической в моноклинную модификацию при температурах выше 1300 °C, обуславливающего невозможность выращивания кристаллов из расплава и спекание прозрачных керамик с помощью традиционных методов.

Ранее было показано, что использование ультрадисперсных порошков, обладающих высокой поверхностной энергией (активностью к спеканию), а также современных технологий спекания позволяет синтезировать тугоплавкие поликристаллические материалы на основе MgAl₂O₄, Y₂O₃ и Y₃Al5O₁₂ с хорошим оптическим качеством и субмикрозернистой структурой при температуре, не превышающей 1300 °C [2–5]. В данной работе сообщается о синтезе наноразмерных частиц на основе Gd₂O₃ методом лазерной абляции твёрдой мишени в потоке воздуха, а также исследовании их морфологии, кристаллической структуры и динамики уплотнения.

В качестве исходных материалов использовались микроразмерные порошки сесквиоксидов гадолиния и тулия с содержанием основного вещества на уровне 99.5% и более. Порошки взвешивались в соотношении Tm_{0.1}Gd_{1.9}O₃ и для достижения однородности мишени механически перемешивались в течение 24 ч. Затем полученная смесь компактировалась в цилиндрическую заготовку диаметром 66 мм методом одноосного статического прессования, которая спекалась на воздухе в камерной печи в течение 5.5 часов при температуре 1100 °C. После спекания относительная плотность мишени составляла ~55 % от рентгеновской плотности смеси соответствующего состава. При воздействии на мишень CO₂ лазер генерировал импульсы излучения длительностью ~330 мкс с энергией 0.9 Дж при пиковой мощности импульсов 7 кВт. При частоте следования импульсов 500 Гц средняя мощность излучения составляла 450 Вт. Линза из КСI с фокусом 107 мм фокусировала лазерный пучок на мишень в эллиптическое пятно размерами 0.75×0.9 мм², интенсивность излучения в пике импульса составляла 1.3 МВт/см². Линейная скорость перемещения лазерного пучка по мишени составляла 35 см/с. Производительность получения нанопорошка Tm:Gd₂O₃ достигала 18.7 г/ч. Подробное описание экспериментальной установки для синтеза наночастиц приведено в работе [6].

Для установления химического состава синтезированного нанопорошка и возможного отклонения от состава лазерной мишени проводился эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой с использованием спектрометра. Согласно полученным данным, состав наночастиц и материала мишени может быть записан в виде Tm_{0.102}Gd_{1.898}O₃ и Tm_{0.08}Gd_{1.92}O₃, соответственно. Небольшое отклонение от заданного соотношения обусловлено отличием в температуре плавления и скорости испарения Tm₂O₃ и Gd₂O₃.

На рис. 1 представлены фотографии наночастиц Tm:Gd₂O₃, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопа. Видно, что частицы слабо агломерированы, имеют преимущественно монокристаллическую структуру и сферическую форму, а их размер составляет от 10 до 40 нм.



Рис.1 Фотография наночастиц Tm:Gd₂O₃, синтезированных методом лазерной абляции.

Кристаллическая структура наночастиц Tm:Gd₂O₃ до и после их прокаливания на воздухе при температуре 900 °C, 1100 °C и 1200 °C в течение 3 ч анализировалась с использованием дифрактометра Bruker D8 DISCOVER. Независимо от термообработки материал содержал одну кристаллическую фазу и представлял собой твёрдый раствор оксида тулия в оксиде гадолиния моноклинной фазы (пространственная группа симметрии C2/m, Bмодификация, таблица 1). В качестве примера на рис. 2 представлена дифрактограмма нанопорошка, прокаленного при 1200 °C.

Термообработка	Кристаллические фазы	Параметры решётки
		a=14.095 Å; b=3.571 Å c=8.758 Å;
		β=100.182° ОКР 23 нм; ρ=8.35
-		г/см ³
		a=14.091 Å; b=3.570 Å c=8.758 Å;
	Твёрдый раствор Tm ₂ O ₃ в Gd ₂ O ₃	β=100.182° ОКР 53 нм; ρ=8.35
900 °С/З ч	моноклинной фазы,	г/см ³
	пространственная группа симметрии	a=14.087 Å; b=3.570 Å c=8.756 Å;
	C2/m	β=99.99° ОКР 70 нм; ρ=8.41
1100 °C/3 ч		г/см ³
		a=14.079 Å; b=3.571 Å c=8.752 Å;
		β=99.99° ОКР 150 нм; ρ=8.36
1200 °C/3 ч		г/см ³

Таблица	1.	Результаты	рентгенофазового	анализа	наночастиц	<i>Tm:Gd</i> ₂ <i>O</i> ₃
---------	----	------------	------------------	---------	------------	---



Рис.2 Дифрактограмма наночастиц Tm:Gd₂O₃, прокаленных при температуре 1200 °C в течение 3 ч (черный цвет), и характерная дифракционная картина Gd₂O₃ моноклинной фазы PDF № 00-042-1465 (серый цвет).

Согласно результатам, полученным авторами [7–10], фазовый переход C(Gd₂O₃)→B(Gd₂O₃), происходящий в окрестности 1200 °C, является необратимым. В этих работах трансформация В→C была обнаружена лишь тогда, когда экспериментальные условия обеспечивали альтернативные пути преобразования, включая воду, высокое давление либо исходные материалы, приготовленные особым образом. Это может означать, что в случае Gd₂O₃ метастабильной является именно кубическая структура, а не моноклинная. Данный факт предопределил невозможность изготовления высокопрозрачных керамик из синтезированного нанопорошка Tm:Gd₂O₃ поскольку показатель преломления такого материала будет анизотропным, что, в свою очередь, приведёт к сильному рассеянию излучения на границах кристаллитов, имеющих разную ориентацию. Одним из решений данной проблемы является достижение рентгеноаморфного состояния синтезируемых частиц путём уменьшения их характерных размеров до ~5 нм, которые в последствии кристаллизуются в кубическую модификацию при термообработке [11]. Регулирование дисперсности порошков при лазерной абляции возможно посредством увеличения скорости прокачки несущего газа либо уменьшения давления в испарительной камере, что требует проведения трудоёмких дополнительных исследований.

Для исследования особенностей спекания компактов на основе Gd₂O₃ в зависимости от дисперсности прессуемых порошков проводились дилатометрические испытания. С этой целью из микроразмерного порошка Gd₂O₃ и наночастиц Tm:Gd₂O₃ были изготовлены цилиндрические компакты диаметром 8 мм и толщиной 3–4 мм методом одноосного статического прессования при давлении 200 МПа. Регистрация кривых усадки производилась в процессе нагрева образцов до 1550 °C при остаточном давлении газов 0.4 Па с помощью горизонтального дилатометра Netzsch DIL 402 C. Нагрев осуществлялся со скоростью 5 °C/мин до 1000 °C и затем 3 °C/мин до 1550 °C.

На рис. 3 представлены зависимости линейной усадки и скорости уплотнения от температуры для компактов Gd_2O_3 и $Tm:Gd_2O_3$, изготовленных из микроразмерного порошка и наночастиц, соответственно. Резкое уменьшение линейных размеров образца Gd_2O_3 (рис. 3а) начинается при 750 °C, а максимальная скорость уплотнения реализуется при 1290 °C, где величина усадки составляет -8.1%. Заметное изменение линейного размера в окрестности этой температуры связано с резким увеличением плотности компакта вследствие фазового преобразования микропорошка Gd_2O_3 из кубической (ρ =7.41 г/см³) в моноклинную (ρ =8.35 г/см³) модификацию. На кривой скорости уплотнения этот процесс проявляется в виде скачкообразного провала. В свою очередь, для наночастиц $Tm:Gd_2O_3$ подобные явления не наблюдаются (рис. 36), что также подтверждает отсутствие следов образования кубической фазы при повышении температуры. Уплотнение наноразмерных частиц начинается при ~250 °C, т.е. значительно раньше, чем в случае с микропорошком Gd_2O_3 и практически полностью заканчивается, достигая 1150 °C. Максимальное изменение линейных размеров составляет -28.2%, что более чем в 3 раза выше аналогичного параметра для микроразмерных частиц.



Рис.3 Зависимости линейной усадки и скорости уплотнения от температуры для компактов, спрессованных из микроразмерного порошка Gd₂O₃ (a) и наночастиц Tm:Gd₂O₃ (б), синтезированных методов лазерной абляции.

Таким образом, полученные результаты указывают, что создание керамических Tm:Gd₂O₃ лазеров обусловлено необходимостью разработки производительного метода получения нанопорошков данного состава с размерами частиц порядка 5 нм. Это будет ключевой задачей последующих исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-48-660039 р_а.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Krankel C., Rare-earth-doped sesquioxides for diode-pumped high-power in the 1-, 2-, and 3-µm spectral range//IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 2015, том 21. № 1. 1602013.
- 2. Goldstein A., Goldenberg A., Hefetz M., Transparent polycrystalline MgAl₂O₄ spinel with submicron grains, by low temperature sintering//Journal of the Ceramic Society of Japan, 2009, том 117. № 11. С. 1281-1283.
- 3. Krell A., Hutzler T., Klimke J., Potthoff A., Fine-grained transparent spinel windows by the processing of different nanopowders//Journal of the American Ceramic Society, 2010, том 93. № 9. С. 2656-2666.
- 4. Zhang H., Kim B.-N., Morita K., Yoshida H., Hiraga K., Sakka Y., Fabrication of transparent yttria by highpressure spark plasma sintering//Journal of the American Ceramic Society, 2011, том 94. № 10. С. 3206-3210.
- 5. Sokol M., Kalabukhov S., Kasiyan V., Dariel M.P., Frage N., Functional properties of Nd:YAG polycrystalline ceramics processed by high-pressure spark plasma sintering (HPSPS)//Journal of the American Ceramic Society, 2016, том 99. № 3. С. 802-807.
- 6. Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G., Samatov O.M., Lisenkov V.V., Platonov V.V., Murzakaev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I., Laser synthesis of nanopowders//Laser Physics, 2006, № 16. C. 116-125.
- 7. Roth R.S., Schneider S.J., Phase equilibria in systems involving the rare earth oxiders. Part I. Polymorphism of the oxides of the trivalent rare-earth ions//Journal of Research of the National Bureau of Standards-A. Physics and Chemistry, 1960, том 64А, № 4, С. 309–316.
- 8. Shaffer M.W., Roy R., Rare earth polymorphism and phase equilibria in rare-earth oxide-water systems// Journal of the American Ceramic Society, 1959, том 42, № 11, С. 563-570.
- 9. Warshaw J., Roy R., Polymorphism of the rare aerth sesquioxides//Journal of Physics Chemistry, 1961, том 65, № 11, С. 2048-2051.
- 10. Brauer G., Muller R., Beiträge zur polymorphie der sesquioxide der seltenen erden//Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1963, том 321, № 5-6, C. 234-245.
- 11. Ильвес В.Г., Соковнин С.Ю., Упоров С.А., Зуев М.Г., Свойства аморфно-нанокристаллического порошка Gd₂O₃, полученного импульсным электронным испарением//Физика твердого тела, 2013, том 55, № 6, С. 1171-1179.

ТЕРМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИТИТАНАТОВ КАЛИЯ THERMAL BEHAVIOR OF POTASSIUM POLYTITANATES MODIFIED WITH MANGANESE

Максимова Л.А.¹, Викулова М.А.¹, Саунина С.И.², Захарьевич Д.А.², Третьяченко Е.В.¹, Гороховский А.В.¹ Maximova L.A., Vikulova M.A., Saunina S.I., Zakharyevich D.A., Tretyachenko E.V., Gorokhovsky A.V. ¹ Россия, Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А., Iiliamacsimova@mail.ru ² Россия, Челябинский государственный университет, sauninasi@mail.ru

Фундаментальное понимание механизма процессов структурообразования в наноматериалах является предпосылкой для разработки методик синтеза сложных кристаллических фаз на их основе. В данной работе изучено термическое поведение марганецсодержащих полититанатов калия (ПТК). ПТК представляет собой аморфный (рис. 1) порошкообразный материал, имеющий слоистую структуру (рис. 1) [1]. Отрицательно заряженные слои ПТК сформированы титан-кислородными октаэдрами, соединенными ребрами. Компенсируют заряд катионы К+ и H₃O₊, расположены в межслойном пространстве. Кроме того, в нем также располагаться и молекулы воды. Межслойное расстояние в ПТК варьируется в пределах от 0,2 до 1,2 нм, что обуславливает его большую адсорбционную емкость. Модифицирование частиц ПТК ионами марганца представляет интерес в связи с тем, что марганец может проявлять несколько валентных состояний. Так, в системе Mn-O, как стабильные кристаллические фазы, формируются оксиды MnO₂, Mn₂O₃, Mn₃O₄ и MnO, которые могут переходить из одной формы в другую при изменении температуры и парциального давления кислорода [2].



Рис. 1 СЭМ- (слева) и ПЭМ (в центре) изображения частиц порошка базового ПТК, а также его структура (справа)

При проведении экспениментов в качестве сырьевого материала использовали порошок базового полититаната калия, синтезированного по методике [1]. Модифицирование ПТК проводили путем введения в водную суспензию ПТК водного раствора сульфата марганца (II) при варьируемом значении рН. Корректирование значения рН дисперсии до величины 4,0, 6,0, 7,3 и 10,0) проводили путем добавления раствора серной кислоты или гидроксида калия и контролировали рН-метром рН-150М. Полученную суспензию перемешивали в течение 3 часов. После того твердая фаза подвергалась двукратной промывке при перемешивании с последующей фильтрацией. Далее полученные продукты высушивали при температуре 40–50°C в сушильном шкафу SNOL 67/350. Фазовый состав полученных продуктов был исследован на дифрактометре ARL X'TRA (Thermo Scientific, Швейцария) с использованием СиКα-излучения (λ=0,15412 нм). Термическое поведение полититанатов калия модифицированных соединениями марганца (II) исследовали с помощью прибора синхронного термического анализа NETZSCH SDT 449 F3 Jupiter.

Исходные образцы полититанатов калия, модифицированных марганцем— были рентгеноаморфны. С увеличением pH модифицирующего раствора в них возрастает содержание марганца от 4,75 масс.%, для образца модифицированного при pH 4 (ПТК/Мп-4), до 18,9% для образца, модифицированного при pH 10 (ПТК/Мп-10) (таблица 1).

Οδροου	Содержание оксидов в продукте, масс. %							
Образец	K ₂ 0	TiO ₂	Me _x O _y	SiO ₂	CuO			
ПТК	9,37	90,63	-	-	-			
ПТК/Mn-4	0,73	94,17	4,75	0,14	0,21			
ПТК/Mn-6	1,31	83,64	14,64	0,13	0,28			
ПТК/Mn-7,5	1,64	79,71	18,29	0,13	0,23			
ПТК/Mn-10	3,56	77,12	18,94	0,13	0,25			

Таблица 1. Химический состав ПТК и его модифицированных форм, полученных при различных значениях рН

Отмечено уменьшение содержания калия в полученных образцах при уменьшении pH модифицирующего раствора, что связано с обесщелачиванием ПТК в процессе модифицирования.

Результаты изучения термического поведения модифицированных марганцем полититанатов калия представлены на рис. 2 - 5.

Исходя из данных термогравиметрического анализа (ТГ, ДТГ), удаление физически сорбированной воды происходит до 200 °C, а структурированной воды - в интервале 250 –400 °C. Результаты относительной потери массы для образцов ПТК/Мп, полученных при различных значениях рН представлены в таблице 2.



Рис. 2 Дериватограмма ПТК/Мп-4



Рис.3 Дериватограмма ПТК/Мп-6



Рис.4 Дериватограмма ПТК/Мп-7,3



Рис.5 Дериватограмма ПТК/Мп-10

	Таблица 2. Относительная поте	ря массы образцов п	три удалении различных ф	<i>ьорм воды (ск</i>	корость нагрева	a 10 i	град/мин)
--	-------------------------------	---------------------	--------------------------	----------------------	-----------------	--------	-----------

Образец	Относительная потеря массы образцов при удалении различных форм воды в %						
	до 130°С	130°С – 250°С 250°С - 550°С до 550°С					
ПТК/Mn-4	9.17	8.4	1.87	19.44			
ПТК/Mn-6	7.85	7.54	1.60	16.99			
ПТК/Mn-7.3	6.82	9.48	1.36	17.66			
ПТК/Mn-10	6.67	7.28	1.03	14.98			

Отмечено, что увеличение степени замещения катионов калия на протоны (или гидратированные ионы марганца) в процессе модифицирования (таблица 1) ведет к росту интеркалированной в межслоевое пространство воды. Так, потеря массы при нагревании до 5 до 550°C соствила от 14.98% для образца ПТК/Мп-10 до 19.44% для образца ПТК/Мп-4. Потеря массы в интервале температур 680°C -1100°C составила для образцов - ПТК/Мп-4 - 0.52%, ПТК/Мп-6 – 0.71%, ПТК/Мп-7.3 – 1.58%, ПТК/Мп-10 – 1.06%.

Первый экзотермический процесс зафиксированный для образцов ПТК/Мп-4 и ПТК/Мп-6 (472°С, 549°С соответственно), протекает без изменения веса и отражает результат топохимической дегидратации, при которой происходит удаление воды из межслоевого пространства октаэдрических блоков и далее образование

трехмерной структуры анатаза [3], что ведет к увеличению степени кристалличности (данные рентгенофазового анализа).

Для образцов ПТК/Мп-7.3 и ПТК/Мп-10 в интервале температур 550-670 °С при скорости нагрева 10 К/мин на кривых ДСК наблюдаются, по крайней мере, два экзотермических превращения. Нагрев образца ПТК/Мп-7,3 с скоростью 3 К/мин не привел к разрешению экзотермического эффекта при 539 °С (562 °С при скорости 10 К/мин), что вызвано совпадением интервалов температур процессов увеличения степени кристалличности анатаза, образования голландита (образование перовскита не обнаруживается фазовым анализом) и возможно окисления оксидов марганца. Термическое воздействие в среде аргона также не вызвало разделение этих процессов на кривой ДСК.





Эндотермический эффект на кривой ДСК для образца ПТК/Мп-7,3 при температуре 908 °С при скорости нагрева 10 К/мин возможно является результатом эндоэффекта восстановления Mn₂O₃ и экзоэффекта образования перовскита MnTiO₃. Фазовый анализ образцов ПТК/Mn-7,3 и ПТК/Mn-10 термообработанных при 900°С показал присутствие MnTiO₃ в образцах.

При нагреве образца ПТК/Мп-10 со скоростью 2 К/мин произошло разделение пика экзотермического эффекта (608 °С при скорости 10 К/мин) на два отдельных пика. Процесс, соответствующий первому пику при температуре 563 °С, протекает без изменения массы и второй при температуре 579 °С – с некоторым увеличением массы (0.24%). Обе кривые ДСК асимметричны - первая затянута слева от максимума температуры, вторая справа, что указывает на доминирование различных факторов (кинетического и диффузионного), на протекание превращений в образцах. Второй экзотермически пик (606 °С, при скорости 10 К/мин и 579 °С, при скорости -2 К/мин), видимо, связан с поглощением кислорода - 0.24% (при скорости 10 К/мин) и может быть отнесен к образованию кристаллической фазы голландита из крупных частиц ПТК во внутренних слоях которых сохранилось достаточно большее количество ионов калия, а на поверхности достаточно большое количество ионов гидроксидов переходного марганца (по стехиометрии 1-2 атома марганца на 6-7 атомов титана). Появление фазы голландита подтверждается рентгеновским фазовым анализом. При этом следует учесть, что возможны образования различных видов голландитоподобных фаз: КМпТi₃O₈ (КxМn₂Ti₆O₁₆), КxМnTi₇O₁₆.



Рис.7 Рентгенограмма ПТК/Мп-10 (при нагреве до 620°С и до 700°С): 1 - КМпТі₃O₈ 2 - ТіО₂ (анатаз) 3 - Мп₂O₃ 4 - Мп₃O₄

Кривая ДСК экзоэффекта для образца ПТК/Mn-10 с максимумом при 665 °С, при скорости 10 К/мин и 641 °С, при скорости 2 К/мин, также асимметрична, но асимметрия уменьшается с уменьшением скорости нагрева. Скорее всего этот экзоэффект имеет сложный характер и связан с одновременным протеканием нескольких процессов. Отмечено, что после температуры 665°С, при скорости 10 К/мин и 641 °С, при скорости 2 К/мин содержание фазы голландита возрастает, что может быть связано с последовательным ормированием нескольких голландитоподобных фаз, не различимых рентгенофазовом фазовым анализом.

Изменение массы при температуре 632 °С для образца ПТК/Мп-7,3 и 665 °С — для образца ПТК/Мп-10, при скорости 10 К /мин - приблизительно одинаково (0.34%, 0.32%) (удельные площади ДСК для образца ПТК/Мп-7,3 ~ 0.59 Дж/г, для образца ПТК/Мп-10 ~ 0.56 Дж/г).

В образце ПТК/Мп-10 при температуре ~ 900 °С не наблюдается эндотермический эффект зарегистрированного для образца ПТК/Мп-7,3, предположительно, из-за меньшего содержания в нем оксида марганца Mn₂O₃ и отсутствия образования MnTiO3.

Результаты исследования фазового состава образцов материалов, полученных при термической обработке полититанатов калия, модифицированных в растворах сульфата марганца при различных значениях pH приведены на рис. 8. Полученные образцы имеют сложный состав. Основными фазами являются рутил, KMnTi₃O₈, MnTiO₃, а также следовое содержание анатаза и оксидов марганца. Отмечено, что чем выше pH модифицирующего раствора, тем больше содержание голландита в получаемом образце. Уменьшение водородного показателя раствора в процессе модифицирования приводит к увеличению степени протонирования образцов и как следствие уменьшение содержания ионов калия, необходимого при формировании голландита.



Рис.8 Рентгенограмма: а) ПТК/Мп-7,35; б) ПТК/Мп-10: 1-TiO₂ (анатаз) 2-Mn₂O₃ 3-KMnTi₃O₈ 4-Mn₃O₄ 5- TiO₂ (рутил) 6 -MnTiO₃

Термообработка в вакууме ведет к другому соотношению фаз в полученных образцах по сравнению с образцами термообработанными на воздухе. Отмечен относительный рост фазы MnTiO₃ во всех образцах термообработанных в вакууме в сравнение с образцами термообработанными на воздухе Этот факт можно объяснить тем, что метатитанат марганца образуется при взаимодействие с монооксидом марганца (MnO + TiO₂ → Mn TiO₃), поскольку содержание MnO в вакууме увеличиваетс в сравнении с образцом, нагреваемым в воздушной атмосфере, из-за низкого парциального давления кислорода.

Таким образом, образование голландита или MnTiO₃ при термической обработке марганецсодержащих титанатов калия обуславливается дислокацией ионов марганца на поверхности или в межслоевом пространстве, что зависит от pH модифицирующего раствора и степени протонирования и связанно с количеством калия в образце.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Sanchez-Monjaras T., Gorokhovsky A., Escalante-Garcia J. I. Molten salt synthesis and characterization of potassium polytitanate ceramic precursors with varied TiO₂/K₂O molar ratios //Journal of the American Ceramic Society, 2008, T. 91. №. 9. P. 3058-3065.
- 2. Shen Y. F. et al. Manganese oxide octahedral molecular sieves: preparation, characterization, and applications //Science,1993, T. 260. №. 5107. P. 511-515.
- Gopalakrishnan J., Bhat V. A₂Ln₂Ti₃O₁₀ (A= potassium or rubidium; Ln= lanthanum or rare earth): a new series of layered perovskites exhibiting ion exchange //Inorganic Chemistry, 1987, T. 26. №. 26. Р. 4299-4301.

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КАРБОНИЗАЦИИ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ ВЫСОКОДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ ТА₂О₅-НFО₂-С

THE EFFECT OF CARBONIZATION CONDITIONS ON THE REACTIVITY OF THE HIGHLY DISPERSED TA₂O₅-HFO₂-C SYSTEM

Мальцева М.В.^{1,2}, Нагорнов И.А.^{1,2}, Симоненко Е.П.¹, Симоненко Н.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹ Maltseva M.V.^{1,2}, Nagornov I.A.^{1,2}, Simonenko E.P.¹, Simonenko N.P.¹, Sevastyanov V.G.¹, Kuznetsov N.T.¹ ¹Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, ep_simonenko@mail.ru ²Россия, Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева ep_simonenko@mail.ru

Как известно, сверхтугоплавкие карбиды, имеющие температуры плавления выше 3000°С, вызывают большой прикладной интерес, поскольку для них свойственны также высокая теплопроводность, низкое давление пара и хорошие механические характеристики. Особый интерес вызывает система TaC-HfC, поскольку для твердого раствора состава Ta4HfC5 установлено существование рекордно высокой температуры плавления ~4000°С [1].

Сложные карбиды тантала-гафния считаются перспективными, с одной стороны, как основа исключительно карбидных огнестойких материалов, обладающих некоторой стойкостью к окислению при сверхвысоких температурах [2], а С другой, как практически значимые модифицирующие добавки ультравысокотемпературных керамических материалов на основе ZrB₂/HfB₂-SiC [3]. Экспериментально установлено, что использование порошков сверхтугоплавких карбидов в виде нанокристаллических порошков не только позволяет снизить необходимую температуру консолидации, но и приводит к получению керамических материалов на их основе с меньшим размером зерна. Поэтому чрезвычайно актуальной является задача разработки золь-гель технологии их синтеза при минимальной температуре карботермического восстановления системы Ta₂O₅-HfO₂-C.

Таким образом, повышение реакционной способности стартовой системы, содержащей аморфные наноразмерные оксиды тантала и гафния, равномерно распределенные в углеродной саже, полученной в результате пиролиза полимерного источника углерода, является реальной возможностью снизить температуру синтеза сложных карбидов тантала-гафния и, соответственно, увеличить их дисперсность. Исследовано влияние температуры карбонизации тантал-гафний-полимерсодержащего ксерогеля (400, 800, 1000°С, динамический вакуум) с применением термического анализа в токе аргона, а также благодаря рентгенофазовому анализу продуктов. Изучены особенности микроструктуры образца и распределения элементов.

Работа выполнена при поддержке Российскойго фонда фундаментальных исследований (проект № 20-03-00502).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A. Thermophysical properties of the most refractory carbide Ta_{0.8}Hf_{0.2}C under high temperatures (2000–5000 K) // J. Eur. Ceram. Soc. 2019. V. 39. P. 907– 914. doi. 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.030
- Zhang C., Boesl B., Agarwal A. Oxidation resistance of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions under the extreme conditions of a plasma jet // Ceram. Int. 2017. V. 43. P. 14798–14806. doi. 10.1016/j.ceramint.2017.07.227
- 3. Simonenko E.P., Simonenko N.P., Lysenkov A.S., et al. Reactive hot pressing of HfB₂–SiC–Ta₄HfC₅ ultrahigh temperature ceramics // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 3. P. 446–457. doi. 10.1134/S0036023620030146.

ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ В УЗКОЗОННОМ ПОЛУПРОВОДНИКЕ P-CUTLS FEATURES OF ELECTRIC CONDUCTIVITY IN THE NARROW-BAND P-CUTLS SEMICONDUCTOR

Мамишова Р.М.¹,Мадатов Р.С.¹, Байларов Г.Б.²

Mamishova R.M., Madatov R.S., Baylarov G.B.

¹Азербайджан, НАНА Институт Радиационных Проблем, rexsane@yandex.ru

² Азербайджан, Гянджинский Государственный Университет, qurban.beylerov68@mail.ru

Твердые суперионные проводники успешно используются в качестве электрохимических датчиков, электродов или материалов электролита в электрохимических преобразователях энергии: твердотельных батареях, высокотемпературных топливных элементах и т.д. [1, 2]. Открытие твердых электролитов с чисто ионной проводимостью дало новый импульс термодинамическим исследованиям методом электродвижущей силы (ЭДС) [3–5].

В отличие от жидкостей твердые электролиты обеспечивают проводимость ионами единственного элемента строго определенного заряда, обеспечивая постоянный и стабильный заряд определяющих потенциал ионов, находящихся в равновесии с электродами контура концентрации. [4].

Основываясь на литературных источниках [4-8], можно сказать, что медно-таллиевые халькогениды являются интересным объектом исследования для создания новых термопар. Системы Cu-TI-X (x = S, Se) относятся к группе соединений с общей формулой TICu_{2n}X_n + 1 (x =S, Se). Структура строения соединений изучена в [4,5]. Показано, что их структура может быть описана как тетраэдрическое множество атомов TI, расположенных между отдельными слоями плоскостей. Было обнаружено, что, увеличение концентрации Cu, можно контролировать
переходные свойства соединения из металла в полупроводник. Наличие вакансий также связано с появлением модулированных фаз при низких температурах [8].

Основной целью данной работы было изучение механизма протекания тока в монокристалле CuTIS. Монокристаллы тройных соединений меди CuTIS были успешно выращены из стехиометрического расплава с использованием вертикального метода Бриджмена-Стокбаргера. Кристаллическая структура обоих соединений была определена методом порошковой и монокристаллической дифракции рентгеновских лучей. Полученный монокристалл имел диаметр 1 см, длину 8 см и удельное сопротивление ~ 40 Ом-см. Структура и параметры каркаса образца, полученного методом рентгеноструктурного анализа a = 4,08; с = 8,16 A⁰; Рассчитывали z = 2 и определяли, что соединение кристаллизуется в тетрогональном сингонии. Вольт-амперная характеристика (VAX) монокристалла p-CuTIS исследована в диапазоне температур 100÷300 К в широком диапазоне электрических полей. На основании полученных результатов было определено, что концентрация свободных носителей увеличивается с ростом температуры от $1 \cdot 10^{16}$ до $7 \cdot 10^{16}$ см⁻³. Это может быть связано с небольшим сдвигом уровня Ферми относительно состояния равновесия из-за электронов, инжектируемых с контакта при низких напряжениях [9].

Таким образом, было изучено влияние электрического поля и температуры на механизм переноса тока в монокристалле p-CuTIS и определено, что ток в узкополосном (Eg=0,32эB) кристалле CuTIS составляет 10 <E <40 В / см в электрическом поле и при низких температурах (100 ÷ 200 K) объем носителей, вводимых из текущего контакта, ограничен областью нагрузки. При значении электрического поля E>40 В/см наблюдается увеличение тока в результате ионизации локальных уровней.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Gurevich Yu.Ya., Kharkats Yu.I., Superionnye provodniki (Superionic Conductors), Moscow, 1992.
- 2. Ivanov Shits, Murin A.K., Ionika I.V., Tverdogo Tela (Solid State Ionics), Saint Petersburg: SPbGU, 2000, vol. 1, P.616.
- 3. Babanly M.B., Yusibov, Yu.A., and Abishev, V.T., Metod EDS v termodinamike slozhnykh poluprovodnikov veshchestv (EMF Method in Thermodynamics of Complex Semiconductors), Baku: BGU, 1992.
- Ziya S.Aliev, Yury M.Koroteev, Tomasz Breczewski, Nizamaddin B.Babanly, Imamaddin R.Amiraslanov, AntonioPolitano, GotzonMadariaga, Mahammad B.Babanly, Evgueni V.Chulkov, *Insight on a novel layered semiconductors: CuTIS and CuTISe, Journal of Solid State Chemistry*, 2016, vol 242, P.1-7.
- 5. Wimmer E., Krakauer H., Weinert M., Freeman A.J., *Full-potential self-consistent linearized-augmentedplane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O2 molecule, Phys. Rev.*, 1981,vol 24, P. 864.
- 6. Joshua H.T., Zhongjia T., Bing L., Kalyan S., Bernd L., Paul W.C., Arnold M.G., *Phys. Rev. B(R)* 2008, vol 78, 060505.
- 7. Momma K., Izumi F., *"VESTA 3 for Three-Dimensional Visualization of Crystal, Volumetric and Morphology Data," Journal of Applied Crystallography*, 2011, vol 44, P. 1272-1276. doi:10.1107/S0021889811038970
- 8. Abishov V.T., Babanly M.B., Kuliev A.A., *Inorg. Mater.* 1979, vol 15, P.1514–1516.
- 9. Ламперт М.А., Марк П., *Инжекционные токи в твердых телах М.*,1973 [Пер.с анг.: A.G. Milnes Deep impurities in semiconductors. N.Y.-London,1973].

ПЛАЗМОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСЩЕПЛЕНИЕ ГРАФИТА КАК МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ МАЛОСЛОЙНЫХ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР С ОКСИДАМИ КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА PLASMA-ASSISTED ELECTROCHEMICAL EXFOLIATION OF GRAPHITE FOR PRODUCTION OF NANOCOMPOSITES OF FEW-LAYER GRAPHENE STRUCTURES WITH COBALT AND MANGANESE OXIDES

Манжос Р.А.¹, Коткин А.С.¹, Кочергин В.К.², Кривенко А.Г.¹ Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Krivenko A.G. ¹ Россия, Институт проблем химической физики РАН, rmanzhos@yandex.ru ² Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

Малослойные графеновые структуры (МГС), допированные гетероатомами (N, P, S и B), и/или их нанокомпозиты с оксидами переходных металлов обладают заметной каталитической активностью в реакции восстановления кислорода (PBK) и являются перспективными кандидатами для замены платиновых катализаторов в катодах топливных элементов и металл-воздушных батарей [1]. В последнее время всё большую популярность приобретают работы, в которых электрохимические методы используют для синтеза малослойных графеновых структур с высокими электрокаталитическими характеристиками. Несомненным преимуществом такого подхода является его простота, одностадийность и разнообразие режимов синтеза углеродных наноструктур. Одним из таких режимов является электрохимическое расщепление графита в режиме электролизной плазмы, возникающей при наложении на помещенные в раствор графитовые электроды импульсов высокого напряжения и плотностях тока более 20 А/см² [2,3]. В представленной работе этот метод был использован для получения нанокомпозитов малослойных графеновых структур с оксидами кобальта и марганца и изучена их каталитическая активность в реакции восстановления кислорода.

Нанокомпозиты малослойных графеновых стуктур с оксидами кобальта и марганца получали в результате плазмоэлектрохимического расщепления графита с использованием импульсов высокого напряжения (U) в растворах 1 M Na₂SO₄ и 1 M NaNO₃ с добавками 0.01 M CoSO₄, 0.01 M MnSO₄ и 0.005 M CoSO₄ + 0.005 M MnSO₄. Процесс проводили на установке собственной конструкции [3], которая позволяет подавать на графитовые электроды, погруженные в раствор электролита, последовательность импульсов напряжения амплитудой до 300 В с временем нарастания ~0.4 мкс и длительностью 10 мс. При использовании существенно отличающихся по размерам электродов образование электролизной плазмы происходит при достижении высокой плотности тока на электроде с малой площадью поверхности. Таким образом, в зависимости от полярности импульсов напряжения добивались образования либо катодной (U_{кат.Na2SO4} = -150 B, U_{кат.NaNO3} = -180 B), либо анодной (U_{ан} = 300 B) электролизной плазмы. Процесс расщепления проводили в 100 мл раствора в течение ~10 часов при среднем токе 0.3 A (частота импульсов 8 Гц) в режиме чередующейся анодно-катодной плазмы. В результате получали ~100 мг нанокомпозита, что соответствует производительности ~10 мкг/Кл. Полученный катализатор отделяли от следов электролита и промывали дистиллированной водой в процессе нескольких этапов центрифугирования.

По данным элементного анализа, проведённого с помощью анализатора Vario EL cube (Elementar GmbH, Германия), в растворах на основе 1 М NaNO₃ образуются МГС, допированные атомами азота. Условия синтеза, результаты элементного анализа и параметры РВК полученных нанокомпозитов суммированы в таблице 1.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии

Nº	Электролит	U _{ан} /	Элементный состав, масс. %				Меат%*	<i>E</i> uo мВ	n
		U _{кат} , В	С	Ν	Н	S	wic, al. 70	L1/2, MD	,,
1	1 M Na ₂ SO ₄ + 0.01M	300 /	39.2	0	1.1	1.4	Co, 10.5	-245	3.6
	CoSO ₄	-150							
2	1 M NaNO ₃ + 0.01M	300 /	44.7	1.2	0.7	0.1	Co, 10.6	-215	3.8
	CoSO ₄	-180							
3	1 M Na ₂ SO ₄ + 0.01M	300 /	64.8	0	0.8	1.7	Mn, 9.3	-250	3.1
	MnSO ₄	-150							
4	1 M NaNO ₃ + 0.01M	300 /	47.1	1.2	0.9	0.6	Mn, 9.6	-240	3.2
	MnSO ₄	-180	47.1						
5	1 M Na ₂ SO4 + 0.005M	300 / -150	53.4	0	0.8	0.9		-225	3.4
	$CoSO_4 +$						C0, 3.4 Μη Ε.Ο		
	0.005M MnSO4						IVIN, 5.0		
6	1 M NaNO ₃ + 0.005M	300 / 180	46.7	1.1	0.7	0.7	Co. 4 E		3.9
	CoSO ₄ +						CU, 0.3	-165	
	0.005M MnSO ₄						IVIII, D. <i>1</i>		
7	1 M NaNO ₃ + 0.005M	300 / 180	49.1	1.3	0.7	0.2		-165	3.9
	CoSO ₄ +						UU, 5.5		
	0.005M MnSO ₄						IVII1, 4.5		

Таблица 1. Условия синтеза, элементный состав и параметры РВК полученных нанокомпозитов.

Содержание переходного металла в объёме образца по данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Детальный анализ состава и морфологии поверхности нанокомпозитов был проведён с привлечением методов сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), а также просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Образцы для СЭМ и РФЭС готовили путём покапельного нанесения на поверхность проводящей подложки обработанной ультразвуком суспензии нанокомпозитов МГС с оксидами переходных металлов и последующей сушки на воздухе при комнатной температуре. Электронные микрофотографии исследуемых образцов были получены на сканирующем электронном микроскопе Zeiss SUPRA 25 (Carl Zeiss, Германия). РФЭ-спектры получали с помощью Specs PHOIBOS 150 MCD (Specs, Германия) с использованием Мод Кос излучения (1253.6 эВ). Давление в рабочей камере спектрометра не превышало 2.10⁻¹⁰ Торр. Мощность источника составляла 225 Вт. Спектры регистрировались в режиме постоянной энергии пропускания (40 эВ для обзорного спектра и 10 эВ для отдельных линий). Обзорный спектр записывался с шагом 1 эВ, спектры отдельных линий — с шагом 0.05 эВ. Исследованная площадь 300-700 MKM², информационная глубина 1–2 нм. Образцы ПЭМсоставляла а для электронномикроскопического исследования были приготовлены путем нанесения водной дисперсии дырчатой углеродной пленкой. Светлопольные нанокомпозитов на медную сетку, покрытую электронномикроскопические изображения и спектры характеристического рентгеновского излучения в сканирующей моде были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа Titan Themis Z, оснащенного корректором сферических аберраций конденсорной системы, системой из 4-х широкоугольных рентгеновских детекторов Super-X, монохроматором и спектрометром Gatan Quantum ER965. Исследование проведено при ускоряющем напряжении 200 кВ с энергетическим разрешением 0.18 эВ.

СЭМ-изображения нанокомпозитов CoO_x/MnO_x/N-MГC (образцы 6 и 7) приведены на рис. 1. Из снимков следует, что нанокомпозиты состоят из тонких и гибких графеноподобных структур с характерными латеральными размерами от 0.3 до 1 мкм, агломерированных из более мелких составляющих при высушивании, с находящимися на поверхности агломератами наночастиц оксидов кобальта и марганца. Агломераты представляют собой рыхлые структуры, состоящие из частиц с характерными размерами 10–20 нм.



Рис.1 СЭМ-изображения нанокомпозитов CoO_x/MnO_x/N-MГС (образцы 6 и 7).

Типичный для образцов, содержащих оксиды кобальта, РФЭ-спектр высокого разрешения Со 2р представлен на рис. 2. Спектр Со 2р_{3/2} может быть разложен на 5 составляющих пиков с максимумами при 780.1, 781.5, 782.8, 785.2 и 788.6 эВ. Первая составляющая обусловлена основными фотоэлектронными откликами ионов Co²⁺ и Co³⁺, а остальные пики соответствуют сателлитам, обусловленными либо Co²⁺, или Co³⁺ ионами. По аналогии с работой [4], сателлит при 781.5 эВ обусловлен Co³⁺, а сателлит при 782.8 эВ – ионами Co²⁺. Сателлиты при 785.2 и 788.6 эВ однозначно указывают на присутствие в образце ионов Co²⁺ в высоко-спиновом состоянии (октаэдрическая конфигурация) [5,6]. Представленный спектр Со 2р по интенсивности сателлитной структуры близок к таковому, полученному в [7]. Таким образом, исследования методом РФЭС свидетельствуют о том, что в полученных образцах присутствуют как Co²⁺, так Co³⁺ ионы.



Рис. 2 Со 2р спектр высокого разрешения нанокомпозитов, содержащих оксиды кобальта.

На рис. 3 приведен характерный для образцов с оксидами марганца спектр высокого разрешения Mn 2p. Спектр состоит из двух основных пиков, соответствующих $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ спин-орбитальным компонентам. Разность энергий между этими пиками составляет 11.7 эВ, что согласуется с литературными данными для смешанного оксида марганца Mn₃O₄ [8,9]. Декомпозиции пиков $2p_{3/2}$ и $2p_{1/2}$ содержат по две составляющие с максимумами при 641.4, 644.9, и 653.1, 655.6 эВ. Наличие двух компонентов для каждого из 2p пиков доказывает, что Mn присутствует в двух степенях окисления (Mn²⁺ и Mn³⁺), что означает присутствие Mn₃O₄ в нанокомпозите.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 3 Mn 2p спектр высокого разрешения нанокомпозитов, содержащих оксиды маргаца.

Панорамные светлопольные электронномикроскопические изображения нанокомпозита CoO_x/N-MFC (образец 2) показывают присутствие протяженных графеновых слоев с нанесенными на них сильно агломерированными наночастицами Co₃O₄ (рис. 4). Наночастицы Co₃O₄ распределены хаотично. Изображение электронной дифракции образца (врезка к рис. 4) может быть проиндицировано в предположении о смеси наночастиц Co₃O₄ (*F*-центрированная кубическая ячейка с *a* ≈ 8.1 Å) и графеновых слоев (hkO рефлексы двумерной гексагональной ячейки с *a* ≈ 2.47 Å).



Рис. 4 Панорамные светлопольные электронномикроскопические изображения нанокомпозита CoO_x/N-MГC (образец 2). На врезке приведено изображение электронной дифракции, проиндицированное как смесь графеновых слоев и Co₃O₄.

Оценку каталитической активности нанокомпозитов осуществляли методом вращающегося дискового электрода (ВДЭ). Вольтамперные (ВА) измерения с линейной развёрткой потенциала проводили в трёхэлектродной ячейке на установке с вращающимся дисковым электродом ВЭД-06 (Вольта, Россия) с использованием потенциостата IPC Pro-L (Институт физической химии и электрохимии РАН им. А.Н. Фрумкина, Россия). Рабочим электродом служил стеклоуглеродный (СУ) диск диаметром 3 мм, запрессованный в тефлон, вспомогательным электродом — платиновая фольга, электродом сравнения — Ag/AgCl (насыщ. KCl) электрод, относительно которого приведены все величины потенциалов (*E*). 7 мкл водной суспензии катализатора с концентрацией 1 мг/мл с добавлением ~0.1 масс. % полимера Нафион наносили на поверхность СУ-электрода и сушили при комнатной температуре. Поверхность исходного СУ-электрода полировали с использованием 0.3 мкм порошка Al₂O₃. Измерения производили в насыщенном воздухом водном растворе 0.1 М КОН со скорость сканирования потенциала v = 10 мВ/с и частотах вращения электрода 900—6400 об/мин. Число электронов *п*, участвующих в электродной реакции, определяли в ходе анализа ВА-кривых с использованием уравнения Коутецкого-Левича:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_{k}} + \frac{1}{j_{d}} (1)$$

$$j_{k} = nFkc^{0} (2)$$

$$j_{d} = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}v^{-1/6}c^{0}, (3)$$

где j_k и j_d – плотность кинетического и плотность предельного диффузионного тока, соответсвенно, [j] = мА/см²; k – константа скорости реакции восстановления кислорода, [k] = см/с; ω – угловая скорость вращения электрода, [ω] = рад/с; F – число Фарадея, F = 96485 Кл/моль; D – коэффициент диффузии кислорода в растворе 0.1 М КОН, D = 1.9·10⁻⁵ см²/с; υ – кинематическая вязкость раствора 0.1 М КОН, υ = 0.01 см²/с; c^0 – объёмная концентрация растворённого кислорода, c^0 = 0.24·10⁻³ моль/л в растворе 0.1 М КОН.

Результаты ВДЭ-измерений, представленные на рис. 5 и 6, свидетельствуют о достижении максимального каталитического эффекта в PBK на электродах на основе нанокомпозита, полученного в режиме чередующейся анодно-катодной плазмы в «смешанном электролите» 1 М NaNO₃ + 0.005 М CoSO₄ + 0.005 М MnSO₄. Для нанокомпозитов CoO_x/MnO_x/N-MГC (образцы 6 и 7) наблюдается максимальное уменьшение перенапряжения PBK (на 150 мВ относительно стеклоуглерода) и наибольшее значение *n* = 3.9.



Рис. 5 Линейная развёртка потенциала в насыщенном воздухом растворе 0.1 М КОН для нанокомпозитов CoO_x/MГC (образец 1), CoO_x/N-MГC (образец 2) и CoO_x/MпO_x/N-MГC (образцы 6 и 7). Для сравнения приведена кривая для CУэлектрода. Частота вращения электрода 2000 об/мин, скорость развёртки потенциала 10 мВ/с.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 6 Зависимости числа участвующих в РВК электронов от потенциала для нанокомпозитов CoO_x/MFC (образец 1), CoO_x/N-MFC (образец 2) и CoO_x/MnO_x/N-MFC (образцы 6 и 7). Для сравнения приведена кривая для СУ-электрода.

Обобщая полученные результаты, можно сделать вывод, что наблюдаемая для СУ первая катодная волна соответствует двухэлектронному восстановлению O₂ с образованием HO₂⁻⁻ (реакция 4), типичному для немодифицированных углеродных материалов. При более отрицательных потенциалах наряду с двухэлектронным восстановлением кислорода до пероксида водорода в малой степени протекает четырёхэлектронное восстановление кислорода до воды (реакция 5) [10], давая слабовыраженную вторую волну:

$$O_2 + H_2O + 2e \rightarrow HO_2^- + OH^-$$
 (4)
 $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ (5)

Другая ситуация наблюдается для нанокомпозита *CoO_x/MnO_x/N-MFC*, а именно первая волна отвечает восстановлению кислорода по обоим реакционным путям. Этот случай включает преимущественно четырёхэлектронный процесс (реакция 5) и, возможно, частичное двухэлектронное восстановление (реакция 4). Также пероксид водорода, образующийся на углеродном компоненте нанокомпозита (МГС), диспропорционирует (реакция 6) [11,12] и, возможно, частично восстанавливается до воды (реакция 7) [13,14] на частицах оксидов Со и Мп:

$$2HO_2^- \rightarrow O_2 + 2OH^-$$
(6)
$$HO_2^- + H_2O + 2e \rightarrow 3OH^-$$
(7)

Хотя точный механизм работы активного центра катализа РВК неизвестен, не вызывает сомнений, что наблюдаемая для нанокомпозитов МГС с оксидами переходных металлов каталитическая активность связана с присутствием на поверхности частиц оксидов CoO_x и/или MnO_x. Можно предположить, что адсорбция O₂ на ионах Co²⁺ и/или кислородных вакансиях в MnO_x [1] способствует протеканию реакции восстановления кислорода по четырёхэлектронному механизму.

Таким образом, установлено, что наиболее активные катализаторы реакции восстановления кислорода могут быть синтезированы с помощью электрохимического расщепления графита в режиме электролизной плазмы в растворе с равными концентрациями солей кобальта и марганца. Максимальный каталитический эффект в PBK достигнут на электродах на основе нанокомпозита, полученного в режиме чередующейся аноднокатодной плазмы в «смешанном электролите» 1 М NaNO₃ + 0.005 М CoSO₄ + 0.005 М MnSO₄, для которого характерны наименьшее перенапряжение PBK и максимальное значение *n* = 3.9. Следует подчеркнуть, что дальнейшая оптимизация условий синтеза высокоактивных катализаторов PBK может быть осуществлена за счёт использования подхода биполярной электрохимии.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00310) с использованием оборудования АЦКП ИПХФ РАН при частичной поддержке измерений по теме Государственного задания, № АААА-А19-119061890019-5.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Osgood H., Devaguptapu S.V., Xu H., Cho J., Wu G., Transition metal (Fe, Co, Ni, and Mn) oxides for oxygen reduction and evolution bifunctional catalysts in alkaline media // Nano Today, 2016, vol. 11, P. 601–625.
- 2. Vasiliev V.P., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Manzhos R.A., Krivenko A.G., Oxygen reduction reaction at fewlayer graphene structures obtained via plasma-assisted electrochemical exfoliation of graphite // J. Electroanal. Chem., 2019, vol. 851, P. 113440.
- 3. Krivenko A.G., Manzhos R.A., Kotkin A.S., Kochergin V.K., Piven N.P., Manzhos A.P., Production of fewlayer graphene structures in different modes of electrochemical exfoliation of graphite by voltage pulses // Instrument. Science Technol., 2019, vol. 47, P. 535–544.
- 4. Yang J., Liu H.W., Martens W.N., Frost R.L., Synthesis and characterization of cobalt hydroxide, cobalt oxyhydroxide, and cobalt oxide nanodiscs // J. Phys. Chem. C, 2010, vol. 114, P. 111–119.
- Borod'ko Yu.G., Vetchinkin S.I., Zimont S.L., Ivleva I.N., Shul'ga Yu.M., Nature of satellites in X-ray photoelectron-spectra XPS of paramagnetic cobalt (II) compounds // Chem. Phys. Lett., 1976, vol. 42, P. 264–267.
- 6. Zilm M.E., Chen L., Sharma V., McDannald A., Jain M., Ramprasad R., Wei M., Hydroxyapatite substituted by transition metals: experiment and theory // Phys. Chem. Chem. Phys., 2016, vol. 18, P. 16457–16465.
- Ma T.Y., Dai S., Jaroniec M., Qiao S.Z., Metal-organic framework derived hybrid Co3O4-carbon porous nanowire arrays as reversible oxygen evolution electrodes // J. Am. Chem. Soc., 2014, vol. 136, P. 13925–13931.
- 8. Duan J.J., Chen S., Dai S., Qiao S.Z., Shape control of Mn₃O₄ nanoparticles on nitrogen-doped graphene for enhanced oxygen reduction activity // Adv. Funct. Mater., 2014, vol. 24, P. 2072–2078.
- Gao F., Qu J.Y., Zhao Z.B., Zhou Q., Li B.B., Qiu J.S., A green strategy for the synthesis of graphene supported Mn₃O₄ nanocomposites from graphitized coal and their supercapacitor application // Carbon, 2014, vol. 80, P. 640–650.
- 10. Taylor R.J., Humffray A.A., Electrochemical studies on glassy carbon electrodes: II. Oxygen reduction in solutions of high pH (pH>10) // J. Electroanal. Chem., 1975, vol. 64, P. 63–84.
- 11. Bonnefont A., Ryabova A.S., Schott T., Kerangueven G., Istomin S.Y., Antipov E.V., Savinova E.R. // Challenges in the understanding oxygen reduction electrocatalysis on transition metal oxides, Curr. Opin. Electrochem., 2019, vol. 14, P. 23–31.
- 12. Olson T.S., Pylypenko S., Atanassov P., Asazawa K., Yamada K., Tanaka H., Anion-exchange membrane fuel cells: Dual-site mechanism of oxygen reduction reaction in alkaline media on cobalt-polypyrrole electrocatalysts // J. Phys. Chem. C, 2010, vol. 114, P. 5049–5059.
- 13. Sarapuu A., Kibena-Põldsepp E., Borghei M., Tammeveski K., Electrocatalysis of oxygen reduction on heteroatom-doped nanocarbons and transition metal-nitrogen-carbon catalysts for alkaline membrane fuel cells // J. Mater. Chem. A, 2018, vol. 6, P. 776–804.
- 14. Qi S.H., Wu D.X., Dong Y., Liao J.Q., Foster C.W., O'Dwyer C., Feng Y.Z., Liu C.T., Ma J.M., Cobalt-based electrode materials for sodium-ion batteries // Chem. Eng. J., 2019, vol. 370, P. 185–207.

ЗАРОЖДЕНИЕ ДИСЛОКАЦИОННЫХ ПЕТЕЛЬ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОПОР ПРИ ВНЕШНЕМ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

INITIATION OF DISLOCATION LOOPS ON THE SURFACE OF NANOPORES AT EXTERNAL HIGH-INTENSITY IMPACT

Маркидонов А.В.², Липунов В.Н.¹, Лубяной Д.А.³ Markidonov A.V., Lipunov V.N., Lubyanoi D.A.

1 Россия, Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова

² Россия, Новокузнецкий институт (филиал) Кемеровского государственного университета, markidonov artem@mail.ru

³ Россия, Филиал Кузбасского Государственного Технического университета им. Т.Ф. Горбачева в г. Прокопьевске

Известно, что наличие в кристаллическом теле внутренних сжимающих и сдвиговых напряжений, достигающих критических значений, способствует залечиванию таких дефектов как поры по дислокационному механизму, реализуемому путем срабатыванию источника Франка-Рида [1]. Кроме того, эмиссия дислокационных петель в кристаллах, содержащих поры, наблюдается и при ударном воздействии на твердое тело [2, 3]. Еще одним источником касательных напряжений в кристалле может являться ударная послекаскадная волна, возникающая в кристалле, подвергнутому облучению высокоэнергетическими частицами [4, 5]. Данные волны образуются из-за несоответствия времени термализации атомных колебаний, возникающих в процессе развития каскада атомных смещений, в некоторой конечной области и времени отвода от нее тепла. При резком расширении перегретой области генерируется ударная волна. Ранее авторами исследовалось влияние данных волн на процессы структурных перестроек нанопор сферической и цилиндрической формы [6-9], в том числе при наличии нормальных напряжений в кристалле.

Целью данной работы является исследование методом молекулярной динамики влияния ударной волны на процессы зарождения дислокационных петель на порах при наличии касательных напряжений.

Исследование проводилось с помощью метода молекулярной динамики. Межчастичное взаимодействие описывалось с использованием потенциала, рассчитанного в рамках метода погруженного атома [10]. Моделирование проводилось на расчетной ячейке, имитирующей кристалл золота, и состоящей из 32000 частиц. В системе координат, сопоставленной с расчетной ячейкой, оси X, Y и Z соответствовали кристаллографическим [1-10], [11-2], и [111] соответственно. Для создания волны выделялся единичный слой атомов направлениям на одной из границ расчетной ячейки, и выбранным частицам присваивалась скорость, равная по величине, вдоль единого кристаллографического направления. В случае присвоения атомам скорости, превышающей скорость звука в рассматриваемом материале, распространяющиеся по эстафетному принципу атомные смещения представляют собой бегущую волну, ширина фронта которой составляет несколько межатомных расстояний, а амплитуда колебаний значительно превышает по величине тепловые колебания атомов, что характерно для волн, генерируемых каскадной областью [11]. Подобный способ создания ударной послекаскадной волны приводит к повышению температуры расчетной ячейки, поэтому для поддержания постоянной температуры и снятия излишков теплового фона применялся термостат Берендсена. Также необходимо оговорить, что выбранный потенциал межчастичного взаимодействия верно описывает пороговую энергию смещения, поэтому описанный выше способ создания волны в кристалле исключает некорректность моделирования. Расчеты выполнялись с использованием пакета XMD [12].

Выполненное исследование показало, что при угле сдвига $\gamma = 0.1$ рад в расчетной ячейке наблюдается гетерогенное зарождение дислокационной петли на свободной поверхности поры с последующим ее развитием. Рост петли продолжался до границ расчетной ячейки (см. рис.1). Визуализация петли на приведенном рисунке осуществлялась путем исключения из отображаемых частиц тех атомов, энергия связи которых соответствует идеальной кристаллической решетки.



Рис. 1 Визуализация процесса роста дислокационной петли при сдвиговой деформации ε_{yz} (γ = 0.1 рад). Температура расчетной ячейки 300 К. Представлены результаты через 1.25 (а), 2.5 (б), 3.75 (в) и 5 (г) пс эксперимента. Частицы, выделенные темным цветом, образуют поверхность поры

В рамках построенной модели для зарождения дислокационных петель при температуре расчетной ячейки 300 К необходимо касательное напряжение величиной т ≈ 2.25 ГПа, создаваемое за счет сдвиговой деформации. Очевидно, что при недостаточной деформации зарождение петли станет возможным, если в расчетной ячейке создать дополнительные источники касательных напряжений. Ранее в работе [13] было показано, что при генерации в кристалле ударной волны и формированием после этого волны разгрузки касательные напряжения достигают значений, достаточных для смещения краевой дислокации. Поэтому было проведено исследование влияния создаваемых в расчетной ячейке ударных волн на процесс зарождения дислокационных петель при наличии поры.

Варьируя направления распространения волны в расчетной ячейке было установлено, что эмиссия дислокационной петли осуществляется в том случае, если фронт волны пересекает области напряжений у поверхности поры. Для того чтобы максимально сконцентрировать воздействие волны на данные области, уменьшалось число граничных атомов, которым присваивалась скорость, и генерировалось две волны бегущие навстречу друг другу от противоположных границ расчетной ячейки. При таком воздействии ударных волн на пору наблюдалось образование частичных дислокационных петель, остававшихся стабильными после угасания волны (см. рис. 2), то есть в данном случае сила линейного натяжения петли уравновешивается силой Пича-Келлера, обусловленной внешним напряжением.



Рис. 2 Визуализация частичных дислокационных петель, образующихся под воздействием ударных волн, при сдвиговой деформации ε_{xz} (a) и ε_{yz} (б) (γ = 0.06 рад.). Температура расчетной ячейки 300 К

Таким образом, проведенное исследование показало, что при величине касательных напряжений, недостаточной для образования дислокаций, эмиссия петли может быть инициирована ударной послекаскадной волной, генерируемой в расчетной ячейке.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Петров А.И., Разуваева М.В., Синани А.Б., Никитин В.В. Влияние статистического и динамического сжатия на залечивание пор в меди // Журнал технической физики, 1998, т.68, №11. С.125-127.
- Davila L.P., Erhrt P., Bringa E.M., Meyers M.A., Lubarda V.A., Schneider M.S., Becker R., Kumar M. Atomistic modeling of shock-induced void collapse in copper // Applied Physics Letters, 2005, vol.86, iss.16. Pp.161902(3).
- 3. Hatano T. Dislocation nucleation in shocked fcc solids: effects of temperature and preexisting voids // Physical Review Letters, 2004, vol.93, no.8. Pp.085501(4).
- 4. Овчинников В.В. Радиационно-динамические эффекты. Возможности формирования уникальных структурных состояний и свойств конденсированных сред // Успехи физических наук, 2008, т.178, №9. С.991-1001.
- 5. Calder A.F., Bacon D.J., Barashev A.V., Osetsky Yu.N. On the origin of large interstitial clusters in displacement cascades // Philosophical Magazine, 2010, vol.90, no.7-8. Pp.863-884.
- 6. Markidonov A.V., Starostenkov M.D., Tabakov P.Y. Splitting Vacancy Voids in the Grain Boundary Region by a Post-Cascade Shock Wave // Materials Physics and Mechanics, 2013, vol.18, №2. P. 148-155.
- 7. Markidonov A.V. About the Structural Transformation of Void During Radiation Treatment of the Material // Applied Mechanics and Materials, 2014, vol.682. P.25-31.
- 8. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Павловская Е.П. Влияние послекаскадных ударных волн на структурные трансформации вакансионных пор // Химическая физика и мезоскопия, 2013, т.15, №3. С.370-377.
- 9. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Полетаев Г.М. Трансформация нанопор в золоте в условиях термоактивации и воздействия звуковых и ударных волн // Известия РАН. Серия физическая, 2015, т.79, №9. С.1233-1237.
- 10. Johnson R.A. Alloy Models with the Embedded-atom Method // Physical Review B, 1989, vol.39, no17. Pp.12554-12559.
- 11. Zhukov V.P., Boldin A.A. Elastic-wave generation in the evolution of displacement peaks // Atomic Energy, 1987, vol.68. Pp.884-889.
- 12. XMD Molecular Dynamics for Metals and Ceramics (Офиц. сайт). URL: http://xmd.sourceforge.net/about.html.

13. Старостенков М.Д., Потекаев А.А., Маркидонов А.В., Кулагина В.В., Гринкевич Л.С. Динамика краевых дислокаций в слабоустойчивом состоянии ГЦК-системы при облучении высокоэнергетическими частицами // Известия ВУЗов. Физика, 2016, т.59, №9. С.105-112.

СИНТЕЗ ФРАКТАЛЬНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФУЛЛЕРЕНА С₇₀ SYNTHESIS OF FRACTAL NANOSTRUCTURES BASED ON C₇₀ FULLERENE

Махманов У.К., Коххаров А.М., Бахрамов С.А. Makhmanov U.K., Kokhkharov A.M., Bakhramov S.A.

Узбекистан, Институт ионно-плазменных и лазерных технологий, Академия наук Республики Узбекистан, urol_m@mail.ru

В настоящее время одной из важнейших задач современной нанотехнологии является направленный синтез новых полностью органических объемных материалов нанометровых и субмикронных размеров с ярко выраженными фрактальными свойствами. Эти необычные новые твёрдотельные материалы с фрактальной размерностью 2.0<D<3.0, будучи уникальными объектами с развитой внутренней пористой структурой, характеризуются принципиально иными физико-химическими свойствами по сравнению с их кристаллическим (т.е. молекулярным) состоянием, и могут найти важнейшее инновационное практическое применение в различных отраслях науки и технологий, в том числе в современной медицине для «адресной» доставки лекарственных препаратов [1-2], при лечении злокачественных онкологических заболеваний методом фотодинамической терапии [3-4], для нейтрализации опасных для организма свободных радикалов [5-6], и т.д. Этот список полезных практических применений наноструктурированных пористых органических материалов легко можно продолжить [см. 7-10]. Отметим, что теоретическое обоснование концепции твёрдотельной фрактальной среды впервые было предложено в пионерской работе [11]. Особенности растворения порошков кристаллических фуллеренов C_n (n=60, 70, 76, 84, ...) и самоорганизация молекул фуллеренов в полярных и слабополярных растворителях, а также возможность переноса синтезированных при этом наноагрегатов фуллеренов в водную среду подробно обсуждались в работах [12-15]. В данной работе нами впервые проведены детальные электронно-микроскопические исследования структурных особенностей самоорганизации молекул фуллерена Сло как внутри раствора, так и в объеме испаряющейся капли раствора Сло, сидящей на поверхности плоской стеклянной подложки при строго фиксированной концентрации фуллерена в растворе (~2.4 г/л). В качестве слабополярного органического растворителя кристаллического фуллерена С₇₀ (чистота ≥99.7 %, SES Research, США) в экспериментах нами был использован бромбензол (С₆Н₅Вг) марки «особо чистый» с диэлектрической проницаемостью ε =5.4 от поставщика «Sigma Aldrich» (США). Исходный раствор фуллерена С₇₀ в бромбензоле готовили неравновесным методом, описанным в работе [14].

С использованием метода динамического рассеяния света (ДРС) на Zetasizer Nano ZEN3600 (Malvern Instruments Ltd.) был определен распределения наноагрегатов mC₇₀ (где m — число молекул фуллеренов C₇₀ в одном наноагрегате) по гидродинамическому радиусу в растворе. Хранение раствора C₇₀ между отдельными этапами измерения осуществлялось при комнатной температуре в темном помещении.

Для определения морфологических и точных размерных характеристик синтезированных нано- и микроагрегатов mC₇₀ нами были использованы сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) марки Hitachi S-4800 (Япония).

Стабильность полученных агрегатов mC₇₀ в растворе оценили сразу после его приготовлении и неоднократно контролировали в течение 40 дней методом ДРС. На рис. 1 приведены гистограммы распределения

агрегатов mC₇₀, синтезированных в растворе C₇₀, по их гидродинамическим диаметрам. Видно, что гидродинамический диаметр синтезированных наноагрегатов mC₇₀ в свежеприготовленном растворе находится в диапазоне ~255÷315 нм. В этом случае максимальное диаметр mC₇₀ составляет ~275 нм (см. рис. 1, слева). Можно отметить, что стабильность коллоидного раствора C₇₀ наблюдается до 32-35 дней хранения раствора в темном месте. После этого начинается оседание крупных наноагрегатов фуллерена C₇₀ на дне и наблюдается уменьшение диаметра синтезированных наноагрегатов mC₇₀ в объёме раствора (рис. 1, справа).



Рис. 1. Гистограммы распределения по гидродинамическим диаметрам наноагрегатов раствора С₇₀ в бромбензоле при разных стадиях хранения раствора: слева — свежеприготовленный раствор фуллерена; справа — после 40 дней хранения раствора. Исходная концентрация С₇₀ в растворе была ~ 2.4 г/л

Естественно, что как поведение структурных особенностей синтезируемых в растворах наноагрегатов фуллерена mC₇₀, так и их физико-химические свойства в значительной степени будут определяться особенностями использованного метода их синтеза. При получении фрактальных органических агрегатов mC₇₀ из молекул фуллерена C₇₀ на гладкой плоской поверхности оптического стекла нами был использован так называемый капельный метод. При этом шероховатость поверхности использованной нами стеклянной подложки составляла ~8 нм.

Ниже представлен СЭМ-снимок структур фрактальных органических агрегатов mC₇₀, синтезированных в процессе испарения органического растворителя (бромбензола) из объёма одной отдельно взятой капли раствора фуллерена C₇₀, находящейся на гладкой поверхности расположенной стеклянной подложки, нагретой до T≈32°C (см. рис. 2).



Рис.2. СЭМ-снимок объемных наноагрегатов mC₇₀ с фрактальной размерностью 2.0<D<3.0, синтезированных в бромбензольном растворе C₇₀. Исходная концентрация C₇₀ в растворе ~2.4 г/л

На рисунке видно, что в открытой диссипативной системе, каковой является испаряющаяся капля раствора С₇₀, за счёт процессов испарения растворителя, на поверхности стеклянной подложки синтезировались крупные фрактальные объёмные (3-D) агрегаты mC₇₀ виде сложных сетчатых листьев микрометрических размеров (вплоть до ~7 мкм). При этом все характерные признаки фрактальных структур (т.е. самоподобие, масштабная инвариантность, структурная иерархия, пористость нанометрового масштаба и фрактальная размерность) сохраняются.

Полученные фундаментальные научные результаты по исследованию процессов «самосборки и самоорганизации» молекул фуллерена С₇₀ в бромбензоле, а также предложенный в работе капельный метод синтеза полностью органических агрегатов mC₇₀, могут быть практически использованы при получении различных тонких нанокомпозитных материалов на основе фуллеренов.

Работа выполнена при финансовой поддержке «Фонда фундаментальных исследований» Академии наук Республики Узбекистан (проект № ОТ-Ф2-51 на тему «Фундаментальные основы синтеза новых функциональных наноматериалов для оптоэлектроники и солнечной энергетики на основе фуллеренов и их производных»).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Shah S.B., Singh A., Creating artificial lymphoid tissues to study immunity and hematological malignancies//Curr. Opin. Hematol., 2017, vol.24. P. 377-383.
- 2. Zhao L., Setha A., Wibowo N., Zhao Ch., Mitter N., Yu Ch., Middelberg A.P.J, Nanoparticle vaccines//Vaccine, 2014, vol. 32. P.327–337.
- Davydenko M.O., Radchenko E.O., Yashchuk V.M., Dmitruk I.M., Prylutskyy Yu.I., Matishevska O.P., Golub A.A., Sensibilization of fullerene C₆₀ immobilized at silica nanoparticles for cancer photodynamic therapy//J. Mol. Liq., 2006, vol.127. P.145-147.
- 4. Prylutska S.V., Panchuk R.R., Gołuński G., Skivka L.M., Prylutskyy Y.I., Hurmach V., Skorohyd N., Borowik A., Woziwodzka A., Piosik J., Kyzyma O., C₆₀ fullerene enhances cisplatin anticancer activity and overcomes tumor cells drug resistance//Nano Res., 2017, vol. 10. P.652-671.
- 5. Bakhtiary Z., Saei A.A., Hajipour M.J., Raoufi M., Vermesh O., Mahmoudi M., Targeted superparamagnetic iron oxide nanoparticles for early detection of cancer: possibilities and challenges//Nanomed. Nanotechnol. Biol. Med., 2016, vol. 12. P. 287–307.
- 6. Li Y., Humphries B., Yang Ch., Wang Z., Nanoparticle-Mediated Therapeutic Agent Delivery for Treating Metastatic Breast Cancer-Challenges and Opportunities//Nanomaterials, 2018, vol. 8. P.361.
- 7. Xiao S., Zhang Q., You W., Molecular Engineering of Conjugated Polymers for Solar Cells: An Updated Report//Adv. Mater., 2017, vol. 29. P.1601391.
- 8. Lin Y., Cheng H., Su Y., Lin B., Lu Y., Chen C., Chen H., Yang Y., Wie K., Molecular engineering of side chain architecture of conjugated polymers enhances performance of photovoltaics by tuning ternary blend structures//Nano Energy, 2018, vol. 43. P.138–148.
- 9. Diao Z., Sauer V.T.K., Hiebert W.K., Integrated On-Chip Nano-Optomechanical Systems//Int. J. High Speed Electron. Syst., 2017, vol. 26. P.1740005 (1-22).
- 10. Notarianni M., Liu J., Vernon K., Motta N., Synthesis and applications of carbon nanomaterials for energy generation and storage//Beilstein J Nanotechnol., 2016, vol. 7. P.149–196.
- 11. Mandelbrot B.B., Fractals: Form, Chance and Dimension (San-Francisco: Freeman, 1977).
- 12. Mchedlov-Petrossyan N.O., Fullerenes in Liquid Media: An Unsettling Intrusion into the Solution Chemistry//Chem. Rev., 2013, vol. 113. P. 5149-5193.
- 13. Avdeev M.V., Aksenov V.L., Tropin T.V., Models of cluster formation and growth in fullerene solutions//Russian Journal of Physical Chemistry A, 2010, vol. 84. pp. 1273- 1283.

- Makhmanov U.K., Ismailova O.B., Kokhkharov A.M., Zakhidov E.A., Bakhramov S.A., Features of selfaggregation of C₆₀ molecules in toluene prepared by different methods//Physics Letters A, 2016, vol. 380, P. 2081-2084.
- 15. Makhmanov U.K., Kokhkharov A.M., Bakhramov S.A., Organic fractal nano-dimensional structures based on fullerene C₆₀//Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2019, vol. 27. P. 273 278.

ФОРМИРОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СТРУКТУР ДЛЯ ФОТОНИКИ И ОПТОЭЛЕКТРОНИКИ МЕТОДОМ НЕЛИНЕЙНОЙ ФЕМТОСЕКУНДНОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ЛИТОГРАФИИ И ДВУХФОТОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ FORMATION OF FUNCTIONAL STRUCTURES FOR PHOTONICS AND OPTOELECTRONICS BY THE METHOD OF NONLINEAR FEMTOSECOND OPTICAL LITHOGRAPHY AND TWO-PHOTON POLYMERIZATION

Минаев Н.В.¹, Епифанов Е.О.¹, Тархов М.А.²

Minaev N.V. Epifanov E.O., Tarkhov M.A.

¹ Россия, Институт фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" PAH, minaevn@gmail.com ² Россия, Институт Нанотехнологии и Микроэлектроники PAH, tmafuz@mail.ru

Представлены новые результаты, демонстрирующие применение нового подхода к оптической лазерной фотолитографии, основанной на двухфотонном поглощении фемтосекундного лазерного излучения в тонких пленках стандартных литографических фоторезистов, совместно с возможностями технологии фемтосекундной двухфотонной полимеризации. Отработан подход к формированию прототипов оптоэлектронных устройств для задач оптоэлектроники. Были подобраны режимы формирования поверх функциональных слоев подложки трехмерных объектов, позволяющих устанавливать на сформированные структуры микро оптические компоненты, например, оптические волокна, либо формировать непосредственно на самих структурах полимерные волноводы. Показано применение разработанного подхода для создания практически важных микро- и нано-структур, таких как одноквантовые сверхпроводниковые детекторы, планарные волноводные структуры, а также адаптеров для оптических волокон над чувствительными зонами микроструктур, сформированных методом нелинейной фемтосекундной оптической литографии.

С использованием уникального фемтосекундного лазерного комплекса Института фотонных технологий ФНИЦ "Кристаллография и Фотоника" РАН ведется разработка нового подхода к оптической лазерной фотолитографии - Нелинейной Фемтосекундной Оптической Литографии (НФОЛ) [1]. Показано, что такой подход позволяет формировать в тонких слоях полимерных резистивных материалах (ПММА, HSQ и др.) структуры с разрешающей способностью не ограниченной дифракционным пределом (до 100 нм), что достигается благодаря высокой локальности процесса нелинейного поглощения фемтосекудного лазерного излучения.

Основным преимуществом предлагаемого подхода является высокое качество сформированных структур со сложной топологией практически произвольного дизайна, а также возможность формирования больших структур вплоть до сантиметрового масштаба при сохранении субмикронного разрешения. Комбинируя этот подход вместе с технологией двухфотонной фемтосекундной фотополимеризации [2], представляется возможным формирование прототипов сложных оптоэлектронных устройств с произвольным дизайном в лабораторных масштабах фактически с помощью одной системы микроструктурирования. В процессе выполнения работы впервые была продемонстрирована возможность использования такого подхода при создании реального электрооптического устройства. Методом прямого лазерного рисования фемтосекундным излучением с длинной волны 525 нм в резистивном материале ПММА толщиной 120 нм был сформирован чувствительный элемент - меандр сверхпроводникового детектора с разрешением одиночных фотонов [1]. Кроме

этого, продемонстрирована возможность формирования в едином технологическом цикле также и множества других структур, в том числе сантиметрового масштаба.

Экспериментальная система основана на прецизионных трансляторах на воздушной подушке ABL1000 (Aerotech, США), позволяющих проводить перемещение образцов в трехмерном пространстве с субмикронной точностью (характерная точность позиционирования 10 нм). В качестве источника лазерного излучения использовалось излучение второй гармоники твердотельного иттербиевого фемтосекундного лазера с длинной волны 525 нм, длительностью импульсов 200 фс и частотой повторения 70 МГц (ТЕМА-100, Авеста-Проект). Излучение фокусировалось на поверхность образцов с помощью микроскопических объективов с высокой кратностью. В экспериментах для перемещения лазерного луча помимо системы трансляторов использовалась также гальваносканирующая головка ScanLab, размещенная над микрообъективом. В работе для получения наилучшего разрешения используются два вида микроскопических объективов — 100Х планарный объектив с числовой апертурой n.a.=0.9 и иммерсионный 100Х планарный объектив с числовой апертурой n.a.=1.4. Оптическая гальваносканирующая система позволяет перемещать точку фокусировки лазерного излучения в рабочем поле микрообъектива (характерный размер 40 х 40 мкм) с высокой скоростью, которая могла достигать 1000 мкм/секунду при сохранении правильной геометрии воспроизводимой структуры. При использовании моторизированных трансляторов скорости перемещения лазерного излучения по поверхности образца могли достигать 100 - 200 мкм/с, при отсутствии в формируемых структурах резких углов и дуг с радиусом закругления менее 5 мкм. При формировании структур со сложным рельефом, состоящих из линейных участков и требующих при создании структуры резкого изменения движения подвижки, оптимальный диапазон скоростей был от 10 до 40 мкм/с, что позволяло сохранять субмикронную точность формирования структур. На рисунке 1 приведены изображения с атомно-силового микроскопа (ACM), полученных в слое резистивного материала РММА 495К толщиной 2000 А, структур в виде архимедовых спиралей методом НФОЛ.



Рис. 1 Изображения с АСМ структур в виде архимедовых спиралей, сформированных методом НФОЛ

Для изготовления крупных структур был проведен ряд экспериментов с использованием резистивного материала РММА 495К толщиной 2000 А, нанесенного на образцы кремния с нанесенным тонким (50 нм) слоем алюминия. В процессе проведения исследований было определено, что наиболее оптимальной скоростью формирования структур является 50 мкм/с при средней мощности лазерного излучения от 8 до 11 мВт. Наивысшее разрешение достигалось в режиме, когда точка фокусировки лазерного излучения была смещена над

слоем резиста так, что воздействие осуществлялось нижней частью области, в котором была достаточная энергия для протекания процесса нелинейного поглощения лазерного излучения. Для этого точка фокуса лазерного излучения смещалась на расстояние от 0,2 до 0,5 мкм по вертикальной оси.

Для отработки процесса формирования адаптеров над чувствительными зонами микроструктур, сформированных методом НФОЛ, был подготовлен набор тестовых функциональных пассивных элементов в виде архимедовых спиралей с центральной чувствительной зоной, на которых отрабатывался процесс изготовления и установки оптических волокон. Для этого была подготовлена модель микроадаптера (рис. 2), который формировался методом двухфотонной полимеризации непосредственно на сформированной методом НФОЛ функциональной структуре. На рисунке 3 приведены оптические фотографии микроадаптеров одномодовых волокон, сформированных поверх крупных микроструктур, изготовленных методом НФОЛ. Отработан процесс формирования микроадаптеров с микронной точностью позиционирования, что позволяет добиться точного совпадения чувствительных зон микроструктур с сердцевиной оптических волокон с микронной точностью. Такой подход позволяет в лабораторных условиях проводить точное совмещение оптических частей формируемых структур с сердцевиной одномодового оптического волокна, устанавливаемого поверх структуры.



Рис. 2 Трехмерная модель микроадаптера для установки одномодового оптического волокна диаметром 125 мкм над чувствительной зоной структур, сформированных методом НФОЛ



Рис. 3 Оптические фотографии микроадаптера (сверху), позволяющего провести оптическое сопряжение оптического одномодового волокна с чувствительной областью структуры в виде спирали архимеда диаметром 600 мкм. Снизу фотографии с установленным оптическим одномодовым волокном

Также, в рамках работы были отработаны режимы формирования оптических волноводов на поверхности тестовых структур, сформированных методом НФОЛ, позволяющие получить равномерные волноводные структуры сечением от 10 x10 мкм с необходимым дизайном окончания для обеспечения плавного перевода заводимого излучения на чувствительную зону структур. Примеры тестовых структур приведены на рис. 4.



Рис. 4 Оптическая (слева) и электронная (справа) фотография фрагментов планарных волноводов, диаметр спирали — 60 мкм

В настоящее время ведется работа над оптимизацией процесса формирования планарных волноводов и узлов их сопряжения с одномодовыми оптическими волокнами. Решение этой задачи позволит получить полный набор методов изготовления микрооптических элементов, необходимых для полноценной характеризации структур, формируемых с использованием метода НФОЛ.

Работа выполняется при поддержке гранта РФФИ № 18-07-01052 в части разработки метода НФОЛ и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части применения уникального фемтосекундного лазерного комплекса.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Minaev N. V, Tarkhov M.A., Dudova D.S., Timashev P.S., Chichkov B.N., Bagratashvili V.N. Fabrication of superconducting nanowire single-photon detectors by nonlinear femtosecond optical lithography // Laser Phys. Lett. IOP Publishing, 2018. Vol. 15 № 2. P. 1–6.
- Ganin D. V., Dudova D.S., Shavkuta B.S., Korkunova O.S., Kholkhoev B.C., Timashev P.S., Burdukovskii V.F., Minaev N. V. Photocurable Polymer Composition Based on Heat-Resistant Aromatic Polyamide for the Formation of Optical Elements by Two-Photon Polymerization // Opt. Spectrosc. - 2020. - Vol. 128 - № 7. - P. 909–914.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ФЛЮОРИТНОЙ ФАЗЫ В ZRO2-18Y2O3 И ZRO2-9Y2O3-4,5MGO МЕТОДАМИ РФА И РЕНТГЕНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ПОГЛОЩЕНИЯ STUDY OF THE LOCAL STRUCTURE OF A STABILIZED FLUORITE PHASE IN ZRO2-18Y2O3 AND ZRO2-9Y2O3-4.5MGO BY X-RAY DIFFRACTION AND X-RAY ABSORPTION SPECTROSCOPY METHODS

Мороз Э.М.¹, Кривенцов В.В.^{1,2}, Саенко И.С.³, Удовский А.Л.³ Moroz E.M., Kriventsov V.V., Saenko I.S., Udovsky A.L.

¹ Россия, Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, emoroz@catalysis.ru ² Россия, Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, kriven@inp.nsk.su ³Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, audovskiy@imet.ac.ru

Ферритные стали, используемые для работы в высокотемпературных условиях под облучением для быстрых реакторов нового поколения упрочняют когерентными дисперсными оксидными частицами. Для создания когерентного соединения оксидных наночастиц с оцк решеткой матрицы целесообразно использовать кубический оксид циркония со структурой типа флюорита. В работе [1] показано, что диоксид циркония находится в химическом равновесии с оцк фазой Fe. Однако, согласно фазовой диаграмме, эта структура устойчива в интервале температур 2643-2953К, что значительно выше требуемого интервала температур, в котором должна работать ферритная сталь. Для стабилизации кубической фазы ZrO₂ при более низкой температуре необходимо легировать ее оксидом иттрия, что было выполнено ранее с получением оксида состава ZrO₂ 18 мол.% Y₂O₃ [2]. Принимая во внимание, что каждые два атома иттрия позволяют создать одну кислородную вакансию в анионной подрешетке, тогда как один атом магния может создать одну кислородную вакансию в анионной подрешетке; таким образом 4,5 мол.% MqO создадут столько кислородных вакансий что и 9 мол.% Y₂O₃. В целях сохранения количества структурных вакансий в анионной подрешетке (и частично снижения стоимости путем уменьшения количества используемого оксида иттрия) в рамках выполнения проекта РФФИ было предложено заменить половину ионов иттрия (Y⁺³) на ион магния меньшей валентности (Mq⁺²) и синтезировать тройной оксид ZrO₂—9мол.% Y₂O₃ —4,5 мол.% MqO. В данной работе с целью сравнительного исследования структурных особенностей оксидов, полученных методом соосаждения, были синтезированы образцы состава: 82% ZrO₂+18 мол.% Y₂O₃ (Z18Y) и 86,5% ZrO₂+9 мол.% Y₂O₃ +4,5 мол.% MqO (ZYM). Термообработка была проведена при 1230С в течение 10 суток. Тестирование химического состава синтезированных образцов было проведено методом масс-спектрометрии. Кроме того, были использованы следующие методы исследования: 1) РФАрентгенографический метод для определения фазового анализа, параметров элементарных ячеек и размеров областей когерентного рассеяния; 2) метод рентгеновской спектроскопии поглошения (EXAFS) для определения локальной структуры; 3) метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР). В таблице 1 представлены характеристики образцов.

Рентгенографирование образцов проводили на порошковом дифрактометре ARL X'TRA с использованием CuKα излучения. Особенностью дифрактограмм было наличие большого диффузионного фона и аномального уширения некоторых пиков. Для определения параметров элементарных ячеек и уточнения параметров структуры использовали вычислительные программы X'Pert HighScore Plus, Тораz. Уточнение структуры образцов полнопрофильным анализом (метод Ритвельда) проводилось после предварительного вычитания диффузиого рассеяния на дифракционной картине.

	Хим. состав				
Образец	Предполагаемый по синтезу	По данным масс-спектроскопии (Германия)	параметр ячейки, Å		
Z18Y	82% ZrO₂ + 18% Y₂O₃ Zr₀.695Y₀.305O₁.848□₀.152	$Zr_{0.7122}Y_{0.2878}O_{1.8561}\square_{0.1439}$	5.159		
ZYM	86.5% ZrO ₂ + 9% Y ₂ O ₃ + 4.5% MgO Zr _{0.7936} Y _{0.1651} Mg _{0.0413} O _{1.8762} □ _{0.1238}	Zr _{0.8075} Y _{0.1526} Mg _{0.0399} O _{1.8838} □ _{0.1162}	5.134		

Таблица 1. Химический состав образцов и параметры элементарных ячеек их структуры.

При обработке полученных экспериментальных данных было предпринято несколько этапов уточнения. На первом этапе уточнялись занятости и температурные факторы атомов, при этом катионы и анионы находились во «флюоритных» позициях соответственно, на втором - была введена дополнительная кислородная позиция с начальными координатами (0.3, 0.3, 0.3), на 3 этапе катионы циркония и магния были переведены в общие позиции и их координаты уточнялись. На четвертом этапе уточнялись координаты атомов кислорода в общих позициях. Проведенные расчеты показали, что полученные во всех случаях высокие факторы несоответствия (около 10%), определяют невозможность уточнения структурных характеристик в рамках флюоритной структуры из-за влияния на эти характеристики реальной структуры материалов: наличие напряжений на границах зерен и неоднородности состава в отдельных зернах. Это было подтверждено данными ПЭМВР. Так на снимках были обнаружены разупорядоченные наночастицы на поверхности крупных частиц, вероятно, что данные частицы дают диффузный фон на рентгенограммах.



Рис.1. Кривые PPA - функции радиального распределения атомов локального окружения относительно Zr (а,б) и Y (в,г) для исследованных образцов: а) Z18Y, б) ZYM, в) Z18Y, г) ZYM.

Функции радиального распределения атомов (кривые PPA) локального окружения относительно Zr (a, б) и Y(в, г) для исследованных образцов представлены на Puc.1. Функции радиального распределения атомов локального окружения для обоих образцов имеют ряд характерных особенностей: 1) в них четко определяются первые координационные сферы (КС) типа Me-O и Me-Me, и практически не наблюдаются дальние КС, расположенные далее, чем ~0.45 нм, что указывает на искажения дальнего порядка в структурах; 2) локальное окружение атомов циркония (Рис.1. а,б) зависит от состава образцов. Так, амплитуды пиков, отнесенных к КС Zr-

О и Zr-Me значительно (более чем на 25%) понижены для образца ZYM в сравнении с таковыми для образца Z18Y, что указывает на значительные искажения структуры в этом образце в связи с введением Mg. Наблюдаемые изменения расстояний Zr-O и Zr-Me (более чем на 0.05Å) большие, чем изменения, обусловленные отличиями параметров ячейки для сравниваемых образцов (см. таблицу 1); 3) локальное окружение иттрия стабильно при изменении состава образцов (Рис.1. в,г), что может свидетельствовать об образовании кластеров внутри зерен материалов, включающих только Y и O. По-видимому, наличие этих отдельных кластеров, состоящих только из ионов иттрия и кислорода, является причиной высоких факторов недостоверности при уточнении структур методом полнопрофильного анализа в рамках пространственной группы, $Fm\overline{3}m$, характерной для флюоритной структуры.

Суммируя данные полученные различными методами, можно сделать следующие выводы:

1. Диффузные пики у основания основных рефлексов в дифракционной картине образцов возникли вследствии образования наночастиц с микроискажениями, расположенными на поверхности основной фазы, состоящей из крупных блоков.

2. Фиксируемые искажения локальной структуры возникали вследствие градиента химического состава, образования кластеров внутри зерен, а релаксация микроискажений происходила за счет формирование наночастиц на поверхности массивной фазы.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-03-00530

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Udovsky A.L., Fabrichnaya O., About chemical compatibility oxide dispersion particles with areas coherent dissipation/sub-grains of bcc-alloys of the Fe–(Cr, V, Mo, W) systems // Journal of Mining and Metallurgy, Section B: Metallurgy, 2016, V. 52. № 2. P.185-188
- Popov V.V., Yastrebtsev A.A., Smirnov I.S., Monakhov I.S., Novoselova E.G., Tsarenko N.A., and Udovskii A.L., Stabilization of the fluorite phase in the ZrO₂−Y₂O₃ system // Russian Metallurgy (Metally), 2017, № 9. P.869–874
- Moroz E.M., Zyuzin D.A., Kriventsov V.V., Udovsky A.L., Saenko I.S., Study of the structure of mixed Zr-Y-O and Zr-Y-Mg-O oxides by XRD and XAFS methods // Journal of Physics: Conference Series, 2020, V. 1431. P.012057

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА: СПОСОБЫ СИНТЕЗА, БИОЛОГИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

SILVER NANOPARTICLES: METHODS OF SYNTHESIS, BIOLOGICAL ACTIVITY AND APPLICATION POSSIBILITY

Морыганов А.П., Дымникова Н.С. Moryganov A. P., Dymnikova N. S.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук, nsd@isc-ras.ru

Успехи в научном исследовании и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов синтеза — от того, позволяет ли выбранный метод получать частицы, удовлетворяющие требованиям данной научной или практической задачи. При этом одной из важнейших проблем является синтез достаточно стабильных наночастиц заданного размера, в течение длительного времени сохраняющих высокую химическую или биологическую активность. Наибольший интерес вызывает разработка нанокомпозитных материалов с иммобилизованными частицами серебра, поскольку одно из важнейших свойств наноразмерного серебра - бактерицидная и антивирусная активность как к грамотрицательным, так и к грамположительным бактериям, а также вирусам, спорам и грибам.

Исследования, проводимые в ИХР РАН, направлены на разработку промышленно реализуемых (ресурсосберегающих и экологически безопасных) технологий синтеза серебросодержащих препаратов и их применения для специальной отделки текстильных материалов. Разработана серия препаратов «Нанотекс», обладающих антимикробными, антигрибковыми и вирулицидными свойствами, а также способы иммобилизации их на текстильных носителях. Научная новизна подхода заключается в реализации приемов регулирования субстантивности биологически активных серебросодержащих гибридных наноматериалов к целлюлозным волокнам посредством оптимизации их состава и условий получения. Для усиления лечебно-профилактических свойств формируемых ультрадисперсных частиц серебра в стабилизирующую оболочку наночастиц введен полимер, обладающий антимикробной активностью и способный регулировать субстантивность НЧ_{Ад} по отношению к целлюлозе. Особенностью препарата «Нанотекс-АВ», в отличие от ионов серебра, является высокий уровень вирулицидных свойств при содержании ультрадисперсных металлических частиц серебра не более 1,9·10⁻³ моль·л⁻¹. Кроме того, выявлена возможность регулировать скорость выхода из материала во внешнюю среду частиц серебра, обеспечивая тем самым необходимый уровень антигрибковой, антимикробной или вирулицидной активности в процессе эксплуатации данного изделия.

Предварительными микробиологическими испытаниями подтверждено, что эти препараты и обработанные им целлюлозные текстильные материалы (нетканое и трикотажное полотна, марля, ткань) обеспечивают высокий уровень антигрибковой и антимикробной активности и полную инактивацию вируса без восстановления его жизнеспособности.

Разрабатываемый ассортимент такой продукции должен способствовать созданию эффективных защитных средств повседневного (маски, одежда первого слоя, перчатки, комплекты постельного белья), косметического, гигиенического и медицинского назначения (перевязочные средства, салфетки и т.д.).

Разработанные антиинфекционные текстильные материалы имеют более высокий уровень антимикробной и вирулицидной активности в готовом изделии при минимальном содержании частиц серебра и более высокую устойчивость биоцидного действия после многократного проведения операций стирки (20 стирок и более). Изготовлены первые опытно-промышленные партии антивирусной хлопчатобумажной ткани и защитных масок, а также антимикробных чулочно-носочных изделий.

СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУР СОСТАВА (ZNO)1-X(EU2O3)X ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ РЕЦЕПТОРНЫХ СЛОЕВ В СОСТАВЕ ХЕМОРЕЗИСТИВНОГО ГАЗОВОГО СЕНСОРА

SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURES OF COMPOSITION (ZNO)_{1-X}(EU₂O₃)_X FOR PERSPECTIVE RECEPTOR LAYERS IN THE COMPOSITION OF A CHEMORESISTANT GAS SENSOR

Нагорнов И.А.^{1,2}, Мокрушин А.С.¹, Симоненко Е.П.¹, Симоненко Н.П.¹, Севастьянов В.Г.¹, Кузнецов Н.Т.¹ Nagornov I.A.^{1,2}, Mokrushin A.S.¹, Simonenko E.P.¹, Simonenko N.P.¹, Sevastyanov V.G.¹, Kuznetsov N.T.¹

¹Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

²Россия, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева il.nagornov.chem@gmail.com

Развитие современной химической газовой сенсорики как практически значимой области микроэлектроники ограничивается проблемами целенаправленного синтеза наиболее эффективных рецепторных материалов, отличающихся повышенной чувствительностью и селективностью к технически важным газам-аналитам. Существующие достаточно чувствительные рецепторные материалы, например, оксиды олова [1], цинка [2] и другие полупроводниковые оксиды металлов, в индивидуальном состоянии имеют значительные недостатки, прежде всего, связанные с очень большим снижением величины отклика на газообразные аналиты в присутствии паров воды, а также относительно невысокую селективность. Целью данной работы является разработка метода синтеза наноструктур состава $(ZnO)_{1,x}(Eu_2O_3)_x$ (x = 0, 0,01, 0,03 и 0,05) с повышенным содержанием вакансий в качестве перспективных рецепторных слоев в составе хеморезистивного газового сенсора. Для реализации поставленной задачи синтезированы и аттестованы прекурсоры ацетилацетонаты цинка и европия, [Zn(O₂C₅H₇)₂] и [Eu(O₂C₅H₇)₃] соответственно. Далее сольвотермальным методом при использовании полученных прекурсоров путем их термической обработки в избытке высококипящего органического растворителя получен твёрдый раствор $(ZnO)_{1-x}(Eu_2O_3)_x$ (x = 0, 0,01, 0,03 и 0,05). Варьирование условий синтеза (температура, длительность термообработки) позволяет контролировать дисперсность, микроструктуру и количественный выход продукта. Отделение полученной твердой фазы от маточного раствора осуществлялось с использованием метода центрифугирования с последующей промывкой от органических фрагментов раствором этанола. Далее нанопорошки ступенчато высушиваются до постоянной массы. Исследование механизма деструкции хелатных лигандов с последующим гидролизом прекурсора и образованием высокодисперсного допированного оксида цинка выполнено с использованием ИК-спектроскопии и спектроскопии видимого и УФ-диапазона. Термическое поведение синтезированных нанопорошков изучено с помощью совмещенного ДСК/ДТА/ТГА в интервале от 20 до 1000°С в токе воздуха. Фазовый состав и возможное текстурирование кристаллических продуктов установлены с помощью рентгенофазового анализа.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-73-00309). Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. X. Han, et al. // Angew. Chem. 2009. V. 121. P. 9344–9347, doi.org/10.1002/ange.200903926.
- 2. I.A. Nagornov, et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 7756–7766, doi 10.1016/j.ceramint.2019.11.279.

КОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ МЕТАЛЛ-ДИЭЛЕКТРИК, ДЕМОНСТРИРУЮЩИЙ СКИН-ЭФФЕКТ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ

METAL DIELECTRIC COMPOSITE MATERIAL DEMONSTRATING SKIN-EFFECT IN MAGNETIC FIELD

Немытова О.В.¹, Ринкевич А.Б.¹, Рябков Ю.И.², Перов Д.В.¹ Nemytova O.V.¹, Rinkevich A.B.¹, Ryabkov Y.I.², Perov D.V.¹ ¹ Россия, Институт физики металлов имени М.Н.Михеева УрО РАН, e-mail: mif--83@mail.ru

² Россия, Институт химии Коми УрО РАН, e-mail: ryabkov-yi@chemi.komisc.ru

Показатель преломления, как известно, удобен для описания распространения волны, прохождения волной границы сред. Особенно подробно вопрос о введении показателя преломления рассматривается для метаматериалов. Среди метаматериалов, в свою очередь, важное место занимают композитные материалы, содержащие металлические частицы в диэлектрической матрице [1]. Композиты, содержащие ферромагнитные металлические частицы с высокой магнитной проницаемостью, имеют несколько областей применения. Обзор теории таких композитов дан в работе [2]. В данной работе рассматривается особый случай помещенной в магнитное поле композитной среды, содержащей ферромагнитные металлические чешуйки. Будет введен микроволновой комплексный коэффициент рефракции и экспериментально и теоретически изучена его зависимость от внешнего магнитного поля.

Композит получен в эпоксиаминной матрице, куда было помещено 15 об.% чешуек из сплава, который содержит примерно 79% Ni, 16% Fe, 4.3% Mo, 0.7 % Cu. Это сплав типа пермаллоя с добавками молибдена и меди, который имеет высокую магнитную проницаемость. На Рис.1 приведено изображение структуры композита, полученное с помощью электронного микроскопа Vega3 Tescan.



Рис. 1 Структура образца композита с 15% чешуек, полученная с помощью электронного микроскопа Vega3 Tescan.

Частицы пермаллояимеют размер до 50 мкм и распределены в эпоксиаминной матрице, так что нет электрического контакта между металлическими частицами.

Для характеризации образца на сквид-магнитометре MPMS-5XLбыла измерена кривая намагничивания для фольги толщиной 0.8 мкм из этого же сплава. Результат измерения приведен на Рис.2. Измерения частотной зависимости модуля коэффициента прохождения были выполнены в трех диапазонах 12 - 17 ГГц; 17 - 26 ГГц и 27 - 38 ГГц с использованием волноводов соответствующего размера для каждого диапазона. Результат измерения представлен на Рис.3. Отметим особенности в измеренной диэлектрической проницаемости образца. В частотной зависимости действительной части ε' присутствует максимум около частоты f = 21 ГГц. При более высоких частотах ε' уменьшается, а затем выходит на приблизительно постоянное значение около 5.5. В зависимости мнимой части ε'' присутствует разрыв около 17 ГГц. Наличие разрыва связано с тем, что измерения выполнены в волноводах разного сечения с разным волновым сопротивлением. Присутствие максимума ε' , вероятно, связано с релаксационными свойствами композита, которые определяются концентрацией и размерами металлических частиц. Выяснение причины максимума требует дополнительного исследования. В данной работе для расчета показателя преломления потребуются численные значения комплексной

диэлектрической проницаемости. Данные Рис.3 дают основания считать, что без внешнего магнитного поля на рассмотренных частотах сантиметрового и миллиметрового диапазонов композит можно считать несовершенным диэлектриком с потерями.



Рис. 2 Кривая намагничивания пленочного образца из материала чешуек.



Рис. З Частотная зависимость диэлектрической проницаемости композитного образца.

Микроволновые измерения в магнитном поле до 12 кЭ выполнены при перпендикулярной ориентации постоянного H и переменного H магнитных полей, $H \perp H$. Измерялось относительное изменение коэффициента прохождения $d_m = [|D(H)| - |D(0)|] / |D(0)|$, где |D(H)| - модуль коэффициента прохождения в магнитном поле <math>H, а также относительное изменение модуля коэффициента отражения $r_m = [|R(H)| - |R(0)|] / |R(0)|$, где $|R(H)| - модуль коэффициента отражения <math>r_m = [|R(H)| - |R(0)|] / |R(0)|$, где |R(H)| - Modynb koэффициента отражения в магнитном поле <math>H. Результаты измерений на частоте 35 ГГц показаны на Рис.4. Минимум на полевой зависимости коэффициента отражения вызван ферромагнитным резонансом (FMR). На полевой зависимости коэффициента отраженияна частоте 35 ГГц в полях, меньших поля минимума, присутствует максимум коэффициента отражения. Этот максимум вызван ферромагнитным антирезонансом (FMAR), который осуществляется при условии, что действительная часть эффективной магнитной проницаемости обращается в нуль в магнитном поля FMR [4]. Антирезонанс в композитной среде, содержащей ферромагнитные частицы, был исследован в работе [5], где было показано, что FMAR в такой среде приводит прежде всего к максимуму коэффициента отражения. Также на Рис.4 приведена полевая зависимость диссипации. Диссипация Δ рассчитывается из коэффициентов D(H) и R(H):

$$\Delta(H) = 1 - |D(H)|^2 - |R(H)|^2.$$
(1)

Параметр \varDelta выражает долю мощности, поглощенную и рассеянную в образце.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 4 Зависимости от магнитного поля коэффициентов прохождения и отражения композита, измеренные на частоте 35 ГГц, а также зависимость доли диссипированной в образце мощности от магнитного поля.

Максимум диссипации приблизительно соответствует полю FMR. На полевой зависимости диссипации нет какой-либо особенности, вызванной FMAR, поскольку в поле FMAR нет особенности мнимой части магнитной проницаемости, определяющей поглощение волны.

Основной целью работы является расчет комплексного коэффициента рефракции нанокомпозита и определения влияния на него частоты волны и внешнего магнитного поля. Коэффициент рефракции *n* - это комплексная величина

$$n = \operatorname{Re}(n) - i \operatorname{Im}(n), \tag{2}$$

где действительная часть коэффициента рефракции $\operatorname{Re}(n)$ - это показатель преломления, а мнимая часть $\operatorname{Im}(n)$ - коэффициент затухания. Для нахождения коэффициента рефракции требуется знать эффективные диэлектрическую и магнитную проницаемости. Диэлектрическая проницаемость нанокомпозита была определена выше, а магнитную проницаемость мы найдем, используя экспериментальные данные. Тензор магнитной проницаемости определяется выражением

$$\ddot{\boldsymbol{\mu}} = \ddot{\boldsymbol{I}} + 4\pi \ddot{\boldsymbol{\chi}} = \begin{pmatrix} \mu & i\mu_a & 0\\ -i\mu_a & \mu & 0\\ 0 & 0 & \mu_{\parallel} \end{pmatrix},$$
(3)

где **I** – единичный тензор, у которого диагональные компоненты равны единице, а остальные – нулю. Компоненты тензора Полдера для магнитной восприимчивости являются комплексными величинами вида $\chi = \chi' - i\chi''$, $\chi_a = \chi'_a - i\chi''_a$ и $\chi_{_{//}} = \chi'_{_{//}} - i\chi''_{_{//}}$, которые определяются следующими выражениями [4]:

$$\chi' = \frac{\gamma M_{s} \omega_{H} \left(\omega_{H}^{2} - (1 - \alpha^{2}) \omega^{2} \right)}{\left(\omega_{H}^{2} - (1 + \alpha^{2}) \omega^{2} \right)^{2} + 4\alpha^{2} \omega^{2} \omega_{H}^{2}}, \qquad \chi'' = \frac{\alpha \gamma M_{s} \omega \left(\omega_{H}^{2} + (1 + \alpha^{2}) \omega^{2} \right)}{\left(\omega_{H}^{2} - (1 + \alpha^{2}) \omega^{2} \right)^{2} + 4\alpha^{2} \omega^{2} \omega_{H}^{2}}, \qquad (4)$$

$$\chi'_{a} = \frac{\gamma M_{s} \omega (\omega_{H}^{2} - (1 + \alpha^{2})\omega^{2})}{(\omega_{H}^{2} - (1 + \alpha^{2})\omega^{2})^{2} + 4\alpha^{2}\omega^{2}\omega_{H}^{2}}, \quad \chi''_{a} = \frac{2\alpha\gamma M_{s}\omega \omega_{H}}{(\omega_{H}^{2} - (1 + \alpha^{2})\omega^{2})^{2} + 4\alpha^{2}\omega^{2}\omega_{H}^{2}}.$$
(5)

Формулы (4), (5) описывают резонансную линию лоренцевой формы, которой вполне соответствуют наши экспериментальные данные при надлежащем выборе параметров. В эти формулы входят: H – величина внешнего поля, M_s – намагниченность насыщения ферромагнетика, $\gamma = \frac{g|e|}{2mc}$ – гиромагнитное отношение, g –

фактор Ланде, *e* – заряд электрона, *m* – масса покоя электрона, $\omega_H = \gamma H$, α – параметр диссипации. В нашем случае параметр α используется только для аппроксимации полевой зависимости динамической магнитной проницаемости. В магнитно-неоднородной системе, какой является нанокомпозит, он отличается от постоянной магнитного затухания, входящей в уравнение Ландау-Лифшица. Мы находим параметр α из относительной ширины линии FMR, рассчитанной по диссипации мощности. Для наших экспериментальных данных $\alpha \approx 0.3$. Нам потребуется комплексная магнитная проницаемость μ_{eff}^0 , которая для *H*. *H*следующим образом выражается через компоненты тензора магнитной проницаемости [4]:

$$\mu_{ef}^{0} = \mu_{ef}' - i\mu_{ef}'' = \mu - \frac{\mu_{a}^{2}}{\mu},$$
(6)

причем компоненты тензора в (6) находятся по формулам (4),(5).Выражение (6) записано для однородного материала с намагниченностью *M*_s. В качестве приближения примем, что эффективная магнитная проницаемость композитного материала типа "плоские ферромагнитные чешуйки в эпоксидной матрице" примем:

$$\mu_{ef} = \theta_{v} \cdot \mu_{eff}^{0} = \theta_{v} \left(\mu - \frac{\mu_{a}^{2}}{\mu} \right), \tag{7}$$

где $\, heta_{_{\mathcal{V}}} \,$ – объемная доля магнитной фазы. В наших расчетах использовалось значение $\, heta_{_{\mathcal{V}}} = 0.15 .$

Результат расчета действительной и мнимой частей эффективной магнитной проницаемости и комплексного коэффициента рефракции для частоты 12 ГГц приведен на Рис.5.



Рис. 5 Полевые зависимости эффективной магнитной проницаемости и комплексного коэффициента рефракции композита, измеренные на частоте f = 12 ГГц.

Поле FMR приблизительно соответствует максимуму мнимой части проницаемости, нулевому значению ее действительной части и максимуму мнимой части коэффициента рефракции. Антирезонанс FMAR на этой частоте не осуществляется, так как действительная часть эффективной магнитной проницаемости не обращается в нуль в полях, меньших поля FMR.

Для электромагнитной волны моды TE₁₀, распространяющейся в волноводе в направлении оси Oy с фазовым множителем $e^{i(\omega t - \beta y)}$, фазовая постоянная β определяется следующим образом [6]:

где

$$\beta = \beta_1 - i\beta_2 = \sqrt{q^2 - \Gamma_{10}^2} ,$$
 (8)

$$q = q_1 - iq_2 = \frac{\omega}{c_0} \sqrt{\varepsilon_{ef} \ \mu_{ef}} \quad c_0 = \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}} \tag{9a}$$

q — волновое число для плоской ТЕМ волны в среде с проницаемостями ε_{ef} и μ_{ef} , c_0 — скорость электромагнитной волны в вакууме, а Γ_{10} определяется выражением

$$\Gamma_{10} = \frac{\pi}{a} \,. \tag{96}$$

где *а* — это ширина волновода. Формулу (8) для моды TE₁₀ в образце можно расписать на отдельные выражения для вещественной и мнимой части:

$$\beta' = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\left(\Re_2^{(10)} \right)^4 + \Im_2^4} + \left(\Re_2^{(10)} \right)^2 \right)} , \tag{10}$$

$$\beta'' = \sqrt{\frac{1}{2} \left(\sqrt{\left(\Re_2^{(10)}\right)^4 + \Im_2^4} - \left(\Re_2^{(10)}\right)^2 \right)} , \tag{11}$$

$$\mathfrak{R}_{2}^{(10)} = \sqrt{\left(\frac{\omega}{c_{0}}\right)^{2} \left(\varepsilon_{2}^{\prime} \mu_{2}^{\prime} - \varepsilon_{2}^{\prime \prime} \mu_{2}^{\prime \prime}\right) - \left(\frac{\pi}{a}\right)^{2}} \quad \forall \ \mathfrak{I}_{2} = \frac{\omega}{c_{0}} \sqrt{\left(\varepsilon_{2}^{\prime \prime} \mu_{2}^{\prime} + \varepsilon_{2}^{\prime} \mu_{2}^{\prime \prime}\right)}$$

На частотах верхнего сантиметрового и миллиметрового диапазонов в отсутствии внешнего мангитного поля для рассчитанных по формулам (10), (11) значений действительной β' и мнимой β'' частей выполняется неравенство $|\beta| > |\beta''$, то есть изучаемый композитный материал в данном случае – это несовершенный диэлектрик, т.е. диэлектрик с потерями. Это вполне объяснимо, так как содержание металлических чешуек в композитном материале ниже порога перколяции. Во внешнем магнитном поле от 0.5 кЭ до ~2.6 кЭ, осуществляется одно из неравенств $|\beta'| \cong |\beta|$ или $|\beta'| \ge |\beta|$. Таким образом, композитная среда в этом интервале полей подобна однородной проводящей среде в условиях скин-эффекта. В более сильных полях вновь осуществляется неравенство $|\beta'| > |\beta''|$, характерное для несовершенного диэлектрика.

Формулу (2) для комплексного коэффициента рефракции можно записать следующим образом:

$$n = \operatorname{Re}(n) - i\operatorname{Im}(n) = \frac{\beta}{k_0}, \qquad (12)$$

где $k_0 = \frac{\omega}{c_0}$ - волновое число в свободном пространстве. Используя выражения (10), (11), можно

записать, что

$$\operatorname{Re}(n) = \frac{\beta'}{k_0}; \quad \operatorname{Im}(n) = \frac{\beta''}{k_0}.$$
(13)

На Рис.6 показаны зависимости действительной и мнимой составляющих комплексного коэффициента рефракции от напряженности магнитного поля, рассчитанные по формулам (10), (11), (13). Положение FMR, определенное экспериментально из зависимости *Δ*(*H*), отмечено стрелками на Рис.66. Видно, что положение максимумов *п*″близко к полям FMR. Если сопоставить величину действительной и мнимой частей коэффициента рефракции, то из Рис.6 можно заключить, что в полях порядка поля FMR |*n*″| ≥|*n*¶. В более сильных полях осуществляется противоположное соотношение |*n*″| <|*n*¶, характерное для диэлектрика с потерями.



Рис. 6 Зависимость комплексного коэффициента рефракции композита от напряженности магнитного поля.

Таким образом, подводя итоги, можно выделить основные результаты данной работы. Исследованы микроволновые свойства композитного материала, состоящего из 15 об.% чешуек из сплава типа пермаллоя с добавками молибдена и меди, который имеет высокую магнитную проницаемость. Измерены зависимости коэффициентов прохождения *D* и отражения *R* микроволн в магнитном поле до 12 кЭ. На этих зависимостях присутствует минимум, вызванный ферромагнитным резонансом. На полевых зависимостях коэффициента отражения в полях, меньших поля минимума, присутствует максимум. Этот максимум вызван ферромагнитным антирезонансом, который осуществляется при условии, что действительная часть эффективной магнитной проницаемости обращается в нуль. Была определена полевая зависимость диссипации, максимум которой приблизительно соответствует полю FMR.

Был введен комплексный коэффициент рефракции нанокомпозита и определено влияние на него частоты волны и внешнего магнитного поля. Установлено, что рассматриваемый композитный материал на постоянном токе является изолятором, а на частотах верхнего сантиметрового и миллиметрового диапазонов в нулевом внешнем магнитном поле это несовершенный диэлектрик, т.е. диэлектрик с потерями. Это связано с тнм, что содержание металлических чешуек в композитном материале ниже порога перколяции. Положение максимумов мнимой части коэффициента рефракции близко к полям FMR. В полях порядка поля FMR мнимая часть коэффициента рефракции больше или приблизительно равна действительной. В более сильных полях вновь действительная часть коэффициента рефракции больше мнимой, что характерно для диэлектрика с потерями. Сильные изменения коэффициентов прохождения и отражения в магнитном поле могут найти применение в управляемых микроволновых устройствах.

Работа выполнена в рамках темы "Функция" № АААА-А19-119012990095-0. Расчеты коэффициента рефракции в разделе 3 выполнены при поддержке гранта РФФИ № 20-02-00135.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Vijay Kumar, SusheelKalia, Hendrik C. Swart, Conducting Polymer Hybrids//Springer Series on Polymer and Composite Materials, Switzerland, 2017, 336 p.
- 2. Lagarkov A.N., Rozanov K.N., High-frequency behavior of magnetic composites//JMMM, 2009, 321, № 14. P.2082–2092.
- Rinkevich A.B., Perov D.V., Vaskovsky V.O., Gorkovenko A.N., Kuznetsov E.A., Millimeter wave resistance of metal-dielectric Co_x(SiO₂)_{1-x} and Co_x(Al₂O₃)_{1-x} films//IEEE Transactions on Nanotechnology, 2017, 16, № 6, P. 1067-1072.
- 4. Gurevich A G and Melkov G A, *Magnetization Oscillation and Waves//*Boca Raton, FL: CRC Press, 1996, 464 p.

- 5. Ustinov V.V., Rinkevich A.B., Perov D.V., Burkhanov A.M., Samoilovich M.I., Klescheva S.M., Kuznetsov E.A., Giant antiresonance in electromagnetic wave reflection from a 3D structure with ferrite spinel nanoparticles//Tech. Phys., 2013, 58, P. 568-577.
- 6. Semenov N.A., Technical Electrodynamics//Svyaz' Publishing, Moscow, 1972, 480 p. (in Russian).

О ТЕМПЕРАТУРЕ БЕРНСА В СЕГНЕТОРЕЛАКСОРАХ ON THE BERNS TEMPERATURE IN SEGNETORELAXORS

Нечаев В.Н, Шуба А.В.

Nechaev V.N., Shuba A.V.

Россия, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина» (г. Воронеж), shanvit@rambler.ru

Как известно, причиной аномальных физических явлений в сегнеторелаксорах (СР) является неоднородность их структуры на микро- или наноскопическом уровне, которая может быть связана с химической неоднородностью материала, с различным распределением полярных областей по размерам, с неравномерным распределением случайных источников электрических или упругих полей [1–5]. В результате этого в материале возможно появление областей с благоприятной ориентацией диполей, способствующей появлению полярного состояния при локальной температуре $T_C(\vec{r})$, существенно превышающей температуру T_c фазового перехода (ФП) объемного кристалла. Однако неоднородность структуры в наноскопических областях СР приводит к пространственному изменению в них параметра порядка, за счет чего температура ФП может значительно понижаться в противовес предыдущему фактору. В результате реальная температура $T_C(\vec{r})$.

Целью настоящей работы является определение смещения $\Delta T_C = T_d - T_C$ температуры Бернса в СР в зависимости от размера /области структурной неоднородности, высоты *с* локального максимума и итенсивности *b* изменения температуры $T_C(\vec{r})$.

Выделим в пространстве СР представительскую ячейку размером *L*>>*I*, содержащую полярную область. Пусть вектор поляризации \vec{P} в такой ячейке направлен вдоль оси 0*z*. Запишем разложение свободной энергии для рассматриваемой области вблизи температуры ФП второго рода [6]:

$$F = \int_{V} \left(-\frac{\alpha}{2} \vec{P}^{2} + \frac{\kappa}{2} \left(\nabla P \right)^{2} \right) dV,$$
(1)

где $\alpha = \alpha_0 (T_C(\vec{r}) - T)$ – температурозависимый коэффициент разложения; $\vec{P} = P(x, y, z)\vec{e}$ – вектор поляризации, $\vec{e}(0,0,1)$ – орт; $\kappa \sim a^2$ – корреляционная постоянная, a – параметр кристаллической решётки; *V* – объем представительской ячейки. Варьируя выражение (1) по поляризации, получаем уравнение равновесия

$$\kappa \Delta P + \alpha P = 0. \tag{2}$$

Сперва рассмотрим одномерную ситуацию с зависимостью P(z) для простейшего случая распределения температуры в области неоднородности шириной *!*:

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии

$$T_{C}(z) = \begin{cases} T_{C} + c, \ z \in \left[-\frac{l}{2}, \frac{l}{2}\right], \\ T_{C}, \ z \notin \left[-\frac{l}{2}, \frac{l}{2}\right], \end{cases}$$

$$(4)$$

тогда уравнение (2) в безразмерных переменных $\tilde{P} = P / P_0$, $\tilde{z} = z / a$ принимает вид

$$\frac{d^2\tilde{P}}{d\tilde{z}^2} + \alpha\tilde{P} = 0,$$
(5)

где *P*₀ – поляризация объемного кристалла, *а* – параметр решетки. В дальнейшем для удобства написания тильду в обозначениях опустим.

Общее решение для области с неоднородной «1» и однородной «2» температурой *Т*с имеет вид

$$P_{1}(z) = C_{1}e^{\sqrt{-(\alpha + \alpha_{0}c)}z} + C_{2}e^{-\sqrt{-(\alpha + \alpha_{0}c)}z}, \quad z \in \left[-\frac{l}{2}, \frac{l}{2}\right];$$
(7)

$$P_2(z) = C_3 e^{\sqrt{-\alpha}z} + C_4 e^{-\sqrt{-\alpha}z}, \quad z \notin \left[-\frac{l}{2}, \frac{l}{2}\right].$$
(8)

Для определения констант интегрирования *C*₁, *C*₂, *C*₃, *C*₄ необходимо составить и решить систему линейных уравнений, образованную четырьмя граничными условиями, включающими условия гладкой сшивки функций (7), (8) на границе области структурной неоднородности и естественных условий постоянства поляризации в центре области и отсутствия поляризации на границе представительской ячейки:

$$\begin{cases} P_{1}\left(\frac{l}{2}\right) = P_{2}\left(\frac{l}{2}\right), \\ \left|\frac{dP_{1}}{dz}\right|_{z=\frac{l}{2}} = \frac{dP_{2}}{dz}\Big|_{z=\frac{l}{2}}, \\ P_{2}\left(\frac{L}{2}\right) = 0, \\ \left|\frac{dP_{1}}{dz}\right|_{z=0} = 0. \end{cases}$$

$$(9)$$

Система линейных уравенний (9) относительно констант интегрирвания является однородной и для появления отличного от нуля решения необходимо, чтобы ее определитель был равен нулю, откуда

$$\sqrt{-(\alpha+\alpha_0 c)} \operatorname{th}\left(\sqrt{-(\alpha+\alpha_0 c)}\frac{l}{2}\right) + \sqrt{-\alpha} \operatorname{cth}\left(\sqrt{-(\alpha+\alpha_0 c)}\frac{L-l}{2}\right) = 0.$$
(10)

Численное решение уравнения (10) определяет температуру Бернса *Т*_d как функцию размеров

области структурной неоднородности *I*, представительской ячейки *L* и локального максимума *c* температуры ФП. На рис. 1 представлено смещение $\Delta T_C = T_d - T_C$ температуры Бернса как функция высоты *c* локального максимума при разных размерах / области структурной неоднородности. Здесь и далее в расчетах в качестве материала СР использовался триглицинсульфат (ТГС) с параметрами $T_C = 322$ K, $\alpha_0 = 3.92 \cdot 10^{-3}$ K⁻¹ [7].



Рис. 1 Зависимости смещения температуры Бернса $\Delta T_C = T_d - T_C$ от высоты с локального максимума при разных нормированных размерах I/a области структурной неоднородности с распределением температуры вида (4).

Из рис. 1 видно, что функция $\Delta T_c = f(c)$ напоминает линейную зависимость, тангенс угла наклона которой <1 и увеличивается с ростом / (рис. 2).



Рис. 2 Зависимости смещения температуры Бернса $\Delta T_{C} = T_{d} - T_{C}$ от нормированного размера I/a области структурной неоднородности с распределением температуры вида (4) при разной высоте локального максимума с.

Усложним ситуацию, заменив распределение температуры (4) параболической зависимостью

$$T_{C}(z) = \begin{cases} T_{C} + c - bz^{2}, \ z \in \left[-\frac{l}{2}, \frac{l}{2}\right], \\ T_{C}, \ z \notin \left[-\frac{l}{2}, \frac{l}{2}\right], \end{cases}$$
(11)

где b – кривизна параболы в точке максимума. Здесь ширина / области неоднородности температуры $T_C(z)$ определяется параметрами параболы и равна $2\sqrt{c/b}$. Тогда для области «1» уравнение (2) после линейной замены сводится к уравнению Вебера с решением

$$P_{1}(z) = C_{1}D_{\frac{\alpha_{0}(\Delta T+c)}{2\sqrt{\alpha_{0}b}-\frac{1}{2}}}\left(\sqrt[4]{4\alpha_{0}b}z\right) + C_{2}D_{\frac{\alpha_{0}(\Delta T+c)}{2\sqrt{\alpha_{0}b}-\frac{1}{2}}}\left(-\sqrt[4]{4\alpha_{0}b}z\right),$$
(12)

где $D_{\nu}(x)$ – функция параболического цилиндра (функция Вебера) порядка ν . Аналогично подстановка функций (12), (8) в граничные условия (9) образует систему линейных уравнений относительно констант

интегрирования *C*₁, *C*₂, *C*₃, *C*₄, равенство нулю определителя которой дает уравнение для нахождения темературы Бернса:

$$\left\{\sqrt{\alpha_{0}c} + \sqrt{-\alpha}\operatorname{cth}\left(\sqrt{-\alpha}\left(\frac{L-l}{2}\right)\right)\right\} \left\{D_{\frac{\alpha_{0}(\Delta T+c)}{2\sqrt{\alpha_{0}b}-\frac{1}{2}}}\left(\sqrt[4]{4\alpha_{0}b}\frac{l}{2}\right) + D_{\frac{\alpha_{0}(\Delta T+c)}{2\sqrt{\alpha_{0}b}-\frac{1}{2}}}\left(-\sqrt[4]{4\alpha_{0}b}\frac{l}{2}\right)\right\} - \left(\sqrt[4]{4\alpha_{0}b}\frac{l}{2}\right) - \left(\sqrt[4]{4\alpha_{0}b}\frac{l}{2}\right) - D_{\frac{\alpha_{0}(\Delta T+c)}{2\sqrt{\alpha_{0}b}+\frac{1}{2}}}\left(-\sqrt[4]{4\alpha_{0}b}\frac{l}{2}\right)\right\} = 0.$$
(13)

На рис 3, 4 изображены представлено смещение $\Delta T_C = T_d - T_C$ температуры Бернса как функция высоты с локального максимума и размера / области неоднородности.



Рис. З Зависимости смещения температуры Бернса $\Delta T_C = T_d - T_C$ от высоты с локального максимума при разных нормированных размерах I/a области структурной неоднородности с распределением температуры вида (11).



Рис. 4 Зависимости смещения температуры Бернса $\Delta T_C = T_d - T_C$ от нормированного размера I/a области структурной неоднородности с распределением температуры вида (11) при разной высоте локального максимума с.

Из сравнения рис. 1 и 3 видно, что температура Бернса в случае температурного распределения (11) ниже, чем в случае (4), что, очевидно, связано с необходимостью большего термодинамического стимула для возникновения полярного состояния, пропорционального $\alpha = \alpha_0^2 \left(T_c\left(\vec{r}\right) - T\right)^2$. В связи с этим с увеличением размера / области неоднородности температура Бернса в первом случае повышается более интенсивно, чем во втором при малых l < 20a (рис. 2, 4).

Далее рассмотрим объемную ситуацию, в которой представительская ячейка со сферической симметрией и диаметром L содержит сферическую область неоднородности диаметром $l = 2\sqrt{c/b}$. Как и ранее, центры симметрии областей находятся в начале ккординат. В данном случае уравнение равновесия (5) в сферической системе координат примет вид

$$\frac{d^2P}{d\rho^2} + \frac{2}{\rho}\frac{dP}{d\rho} + \alpha P = 0,$$
(14)

а распределение температуры (11) перепишется ввиде

$$T_{c}(\rho) = \begin{cases} T_{c} + c - b\rho^{2}, \ \rho \leq \frac{l}{2}, \\ T_{c}, \ \rho > \frac{l}{2}. \end{cases}$$
(15)

Для решения уравнения (14) в области «1» введем замену $x = \sqrt{\alpha_0 b} \rho^2$ и перепишем его в форме

$$x\frac{d^{2}P_{1}}{dx^{2}} + \frac{3}{2}\frac{dP_{1}}{dx} + \left[\frac{\alpha + \alpha_{0}c}{4\sqrt{\alpha_{0}b}} - \frac{x}{4}\right]P_{1} = 0.$$
 (16)

Решение уравнения (16) будем искать в виде функции

$$P_{1}(x) = e^{-\frac{x}{2}}y(x),$$
(17)

подстановка которой в уравнение (16) дает вырожденное гипергеометрическое уравнение

$$xy''(x) + \left(\frac{3}{2} - x\right)y'(x) - \left[-\frac{\alpha + \alpha_0 c}{4\sqrt{\alpha_0 b}} + \frac{3}{4}\right]y(x) = 0.$$
(18)

Решением уравнения (18) с учетом ограниченности реншения в точке x=0 является вырожденная v(x) = C F (x)

 $y(x) = C_1 F_{-\frac{\alpha + \alpha_0 c}{4\sqrt{\alpha_0 b}} + \frac{3}{4}, \frac{3}{2}}(x)$, подставляя которую в (17) и возвращаясь к первоначальным переменным, получаем общее решение уравнения (14) для области «1»:

$$P_{1}(\rho) = C_{1}e^{-\frac{\sqrt{\alpha_{0}b}}{2}\rho^{2}}F_{-\frac{\alpha+\alpha_{0}c}{4\sqrt{\alpha_{0}b}}+\frac{3}{4},\frac{3}{2}}\left(\sqrt{\alpha_{0}b}\rho^{2}\right),$$
(19)

где С1 — константа интегрирования.

Решение уранения (14) в области «2» имеет вид

$$P_2(\rho) = C_2 \frac{e^{\sqrt{-\alpha}\rho}}{2\sqrt{-\alpha}\rho} + C_3 \frac{e^{-\sqrt{-\alpha}\rho}}{\rho},$$
(20)

Для нахождения констант интегрирования C1, C2, C3 подставим функции (19), (20) в граничные условия (9) без учета последнего уравнения. Далее приравниваем к нулю определитель полученной системы и получаем уравенние для нахождения температуры Бернса:

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии

$$F_{\underline{\alpha+\alpha_0c}+\frac{3}{4},\frac{3}{2}}\left(\sqrt{\alpha_0b}\frac{l^2}{4}\right)\left(\sqrt{\alpha_0b}+\frac{2}{l}\sqrt{-\alpha}cth\left(\sqrt{-\alpha}\frac{l-L}{2}\right)-\frac{4}{l^2}\right)+\left(\frac{\alpha+\alpha_0c}{3\sqrt{\alpha_0b}}-1\right)F_{\underline{\alpha+\alpha_0c}+\frac{7}{4},\frac{5}{2}}\left(\sqrt{\alpha_0b}\frac{l^2}{4}\right)\sqrt{\alpha_0b}=0.$$
(21)

Решение уравнения (21) относительно величины ${}^{\Delta T_C}$ представлено на рис. 5, 6.



Рис. 5 Зависимости смещения температуры Бернса $\Delta T_C = T_d - T_C$ от высоты с локального максимума при разных нормированных размерах I/a области структурной неоднородности для объемного случая.



Рис. 6 Зависимости смещения температуры Бернса $\Delta T_C = T_d - T_C$ от нормированного размера I/а области структурной неоднородности для объемного случая при разной высоте локального максимума с.

Из сравнения рис. 5 с рис. 1, 3 видно, что в объемном случае при малых размерах l < 15a на зависимостях $\Delta T_c = f(c)$ появляется ярко выраженный нелинейных характер. Температура Бернса здесь существенно ниже, чем в одномерных случаях, что объясняется увеличением энергии неоднородности, а различие в кривых для разных размеров / выражено сильнее. Рост температуры Бернса с увеличением размера области / выражен слабее, чем в одномерных случаях (рис. 6, 2, 4), а критический размер l_{cr} области, выше которого появляется ФП (точки пересечения кривых $\Delta T_c = f(l/a)$ с осью абсцисс) существенно выше.

В дальнейшем планируется оценить ширину размытия ФП, учитывая статистические распределения параметров *с* и *b* областей температурной неоднородности в зависимости от их математических характеристик.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Smolensky G., Ferroelectrics with diffuse phase transition // Ferroelectrics, 1984, V. 53. P. 129–135.
- 2. Cross L.E., Relaxor ferroelectrics: An Overview // Ferroelectrics, 1994, V. 151. P. 305–320.
- 3. Исупов В.А., Природа физических явлений в сегнеторелаксорах // ФТТ, 2003, том 45, № 6. С. 1056—1060.
- Glinchuk M.D., Eliseev E.A., Li G., Zeng J., Kalinin S.V., and Morozovska A.N., Ferroelectricity induced by oxygen vacancies in relaxors with perovskite structure // Phys. Rev. B, 2018, V. 98. P. 094102(1)– 094102(8).
- 5. Nechaev V.N. and Shuba A.V., Stochastic model of relaxors // Ferroelectrics, 2019, V. 543:1. P. 67–74.
- 6. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит. 2005. 656 с.
- 7. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.

ВЛИЯНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ С РАЗЛИЧНОЙ ДЛИНОЙ ЦЕПИ НА ФОРМИРОВАНИЕ МЕЗОКРИСТАЛЛОВ NH4TIOF3 И ФОТОАКТИВНОСТЬ МЕЗОКРИСТАЛЛОВ TIO2

EFFECT OF POLYMER MATRIXES WITH DIFFERENT CHAIN LENGTH ON FORMATION OF MESOCRYSTALS NH4TIOF₃ AND PHOTOACTIVITY OF MESOCRYSTALS TIO₂

Нечаев Е.Г^{1,3}, Садовников А.А.¹ Бойцова О.В.^{1,2}

Nechaev E.G.^{1,3}, Sadovnikov A.A.¹, Boytsova O.V.^{1,2}

Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук, egornechaew40@gmail.com, trinki13@gmail.com

Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, boytsova@gmail.com Россия, Российский Химико-Технологический Университет им. Д.И. Менделеева

Высокая популярность диоксида титана, как основы для создания функциональных материалов, обусловлена его химической стабильностью, экологичностью и сравнительной дешевизной. Благодаря химической реактивности и возможности модификации свойств, нанокристаллическая двуокись титана в виде ориентированных суперструктур применяется во многих областях, например, в качестве компонентов солнечных ячеек и литий-ионнных аккумуляторов, составляющих биомедицинских имплантов, газовых сенсоров и нанофильтров.

Одним из способов варьирования полезных свойств мезокристаллов TiO₂ (таких как размер и форма кристалла, фазовый состав и степень ориентации наночастиц) является их контролируемый синтез в полимерной матрице. В рамках данной работы было изучено влияние матриц полимеров с различными концевыми группами и молекулярномассовым распределением на свойства мезокристаллов диоксида титана. Исследована возможность использования полученных материалов в качестве газовых сенсоров.

Были получены серии образцов NH₄TiOF₃ из геля, образованного (NH₄)₂TiF₆ и H₃BO₃ с участием в качестве темплатирующей матрицы неразветвленных полимеров [1] с различной молекулярной массой и различным их содержанием в исходной смеси прекурсоров. Содержание полимера обосновано математическим расчетом, опирающимся на литературные данные [1] и процент содержания углерода в каждом из использованных полимеров. Качество синтезированных образцов прекурсора определялось совокупным анализом данных рентгеновской дифракции и сканирующей электронной микроскопии. Гомогенные по фазовому составу и
морфологии порошки NH₄TiOF₃, не содержащие значительных дефектов поверхности, были преобразованы в мезокристаллы TiO₂ путём выдерживания их в муфельной печи в атмосфере воздуха при 450°C в течение двух, четырёх или восьми часов со скоростью нагрева 5 °C/мин. Также рассмотрена возможность создания пленок прекурсора с последующим преобразованием их в мезокристаллы диоксида титана путём отжига в сходных с порошками условиях, минуя при этом фазу выделения NH₄TiOF₃ из геля.

Полученные образцы охарактеризованы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Показано влияние матриц различных полимеров на размеры и фотокаталитические свойства мезокристаллов TiO₂, рассмотрена возможность их использования в качестве газовых сенсоров.

Работа выполнена при поддержке РНФ 18-73-10212

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Olga V. Boytsova, Alexey A. Sadovnikov, Khursand E. Yorov, Artemii N. Beltiukov, Alexander E. Baranchikov, Vladimir K. Ivanov, Xiangli Zhong, David J. Lewis, Paul O'Brien, and Andrew J. Sutherland. New insights into polymer mediated formation of anatase Mesocrystal // CrystEngComm. 2017. P. S2

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРИРОВАННЫХ ФОРМ ГРАФЕНА QUANTUM-CHEMICAL MODELING OF HYDROGENATED GRAPHENE FORMS

Никитин С.М.

Nikitin S.M.

Россия, МГУ им.М.В.Ломоносова, ИПРИМ РАН, НИЦ "Курчатовский институт", nikitin.sergey@gmail.com

Отсутствие эффективного способа хранения водорода является важнейшим фактором сдерживающим развитие водородной энергетики. Среди перспективных способов интенсивно исследуется возможность хранения водорода в виде обратимо гидрируемых/дегидрируемых углеводородов, в том числе наноматериалов на основе углерода [1,2].

В данном исследовании методами квантовой химии расчитывались полиароматические соединения моделирующие как собственно графен так и малолистовой графит и углеродные нанотрубки. Исследовались структура, колебательные спектры и энергетические характеристики гидрированных/дегидрированных структур, а также переходных состояний реакции дегидрирования. Расчитанные энергии активации реакции дегидрирования сопоставлялись с вычисленными из спектров ТДС. Использовался кластерный подход, т.е реально расчитывались полиароматические соединения к краевым углеродам которых добавлялись атомы водорода Для выявления адекватности используемых моделей исследовался масштабный фактор. Рсчеты проводились методом DFT (B3LYB 6-31G(d)). Расчеты велись на вычислительном кластере Института прикладной механики РАН в распаралеленном режиме с помощью программы Gaussian.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.1 Строение одной из моделирующих частично гидрированный графен молекулы

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19149

MK.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Aakko-Saksa P.T., Cook C., Kiviaho J., Repoa T. "Liquid organic hydrogen carriers for transportation and storing of renewable energy Review and discussion". Journal of Power Sources 396 (2018) 803-823
- 2. Rather S. U., "Preparation, characterization and hydrogen storage studies of carbon nanotubes and their composites: A review". Int. J. Hydrogen Energy, 45, (2020) 4653-4672.

ВЛИЯНИЕ ИОНОМЕРА НА ПОВЕРХНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СЛОЯ РТ/С КАТАЛИЗАТОРА ТВЕРДОПОЛИМЕРНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА EFFECT OF IONOMER ON SURFACE OF CATALYTIC LAYER PT/C OF CATALYST OF THE PEMFC

Новикова К.С.¹, Добровольский Ю.А¹ NovikovK.S., DobrovolskyY.A.

¹Россия, Институт Проблем химической физики РАН, kcenia-4@mail.ru

Одним из основных элементов водородно-кислородного топливного элемента с твердополимерным электролитом (ТПТЭ) является мембранно-электродный блок (МЭБ). Эффективность и производительность ТЭ во многом определяются параметрами МЭБ, которые в свою очередь в значительной степени зависят от структурных особенностей каталитических слоев. Одной из причин такой зависимости является необходимость осуществления эффективного транспорта электронов, протонов, что требует формирования независимого контакта наночастиц катализатора с материалами, обладающими и электронной и ионной проводимостями. Также должен быть обеспечен как свободный подвод газов к катализатору, так и отвод образовавшихся молекул воды [1]. Для создания каталитических слоев с нужными структурными параметрами в последнее время проводятся интенсивные исследования, направленные на выбор оптимальной технологии их формирования и состава. Например, введение УНТ в состав каталитического слоя позволило повысить мощность МЭБ при одной и той же загрузке платины [2]. Одним из наиболее важных параметров в работе ТПТЭ является активность наноразмерного металл углеродного катализатора, используемого в качестве активного компонента в анодах и катодах ТПТЭ. Лучшими катализаторами, как для анодных, так и для катодных процессов являются Pt/C каталитические системы, свойства которого определяются не только структурой частиц активной части, т.е. платины, но также и свойствами УН. Идеальный углеродный носитель (УН) должен обладать высокой электронной проводимостью, хорошими механическими свойствами, достаточно развитой площадью поверхности, пористой структурой и быть устойчивым в окислительных процессах, реализуемых в процессе эксплуатации топливного элемента [3].

Не менее важным является содержание мономера в катализаторе т.е. развитость реакционной зоны контакта трёх фаз — катализатора, иономера и газовой фазы, электрическая проводимость, а также транспортные характеристики. Поэтому установление оптимального для каждого УН, используемого для приготовления катализаторов, содержания полимера является необходимым условием стабильного функционирования ТЭ. В данной работе исследовалось влияние соотношения V_{Nafion}/V_{KC} в составе каталитического слоя на мощностные характеристики ТПТЭ в зависимости от природы УН.

В качестве УН были исследованы углеродная сажа Vulcan XC 72 с частицами сферической формы, графит Timrex HSAG 300 с крупными пластами и многостенные углеродные нанотрубки: коммерческие трубки LG и Taunit, а также лабораторные образцы трубок FW, изготовленных методом каталитического пиролиза при 900°C на катализаторе Fe-Mo в ИПХФ РАН, а также и трубки S0 полученные с помощью пиролиза пропан-бутановой смеси на медно-никилевом катализаторе во Владимирском государственном университете им.Столетовых (г.Владимир). Трубки LG и FW характеризуются очень узким размерным распределением, их поверхность практически не содержит дефектов структуры, в противоположность им трубки Taunit характеризуются очень широким размерным распределением длины, внешнего и внутреннего диаметра. Геометрические параметры носителей приведены в таблице 1.

Углеродный носитель	Параметры				
Углеродная сажа	Средний диаметр частиц				
Vulcan XC 72		30-60 нм			
Графит	Пласт:				
Timrex HSAG 300	ширина 20 µм, длина 0,2-2 µм				
Углеродные нанотрубки	Диаметр, нм		Длина, µм		
	Наружный Внутренний				
Taunit	20-70	5-10	≥2		
FWCNT	5-7 2-3		≥5		
S-OCNT	10-30	3-8	≥ 10		
LGCNT	5-7	2-5	≥ 10		

Таблица 1. Геометрические параметры углеродных носителей

Для приготовления катализаторов использовался метод электрохимического диспергирования платины [4]. Его особенностью является, то что он позволяет избежать влияния морфологии УН на процесс формирования наночастиц платины, поскольку основан на диспергировании металлической платины в щелочном растворе под действием импульсного переменного тока. Катализаторы, полученные ранее этим методом, показали высокую эффективность в процессах окисления спиртов и реакция восстановления кислорода [4].

Методами ПЭМ показано, что Pt/C катализаторы характеризуются одинаковым размерным распределением с преобладанием кристаллитов 5-8 нм. Распределение частиц платины по поверхности носителя зависит от природы носителя. В материалах на основе УНТ частицы платины агломерированы, при этом в случае УН Taunit и Timrex **HSAG** 300 агломерация выражена в большей степени. Более крупные трубки Taunit и пласты Timrex затрудняют осаждение частиц платины, особенно проникновение в глобулы. По поверхности Vulkan **XC**72

частицы платины распределены равномерно (Рис. 1). Таким образом, степень агломерации частиц платины определяется морфологией УН.



Рис. 1 ПЭМ — изображение углеродных носителей.

Из графика видно, что лучшей проводимостью обладает УНТ полученные опытным путем S-0 и FWCNT. Электронная проводимость углеродной сажи Vulcan немногим хуже. В отличие от УНТ и сажи углеродный носитель Timrex обладает низкой проводимостью, что, по-видимому, связанно с окисленной поверхностью графитовых пластов (Рис. 2). Полученные данные хорошо согласуются измерениями МЭБ на основе электрокатализаторов, полученных на этих носителях. Таким образом, кроме развитой поверхности углеродного носителя для получения эффективного электрокатализатора огромное значение имеет его природа носителя, в частности, его электронная проводимость. Структура углеродного носителя играет существенную роль в формировании каталитического слоя и переноса заряда к поверхности платины.



Рис. 2 Проводимость углеродных носителей.

Одним из наиболее существенных параметров электрокаталитического слоя является содержание ионопроводящего полимера, обеспечивающего транспорт протонов к наночастицам платины. В процессе формирования каталитического слоя мы использовали разное количество иономера нафион. Он использовался в виде 10 % водного раствора и вводился на стадии приготовления каталитических чернил.

На рисунке 3 представлены зависимости мощности МЭБа при U=500 V_{Nafion}/V_{KC}. Выбор этого отношения в качестве критерия влияния содержания иономера на эффективность работы МЭБ является традиционным [4, 5],

поскольку иономер служит для образования протонного транспортного кластера, тогда как УН необходим для обеспечения непрерывного электронного транспорта.

Мощность МЭБ с Pt/C (Vulcan XC-27) практически не зависит от содержания иономера в каталитическом слое (Рис.3 1). Ранее в [5] было показано, что при использовании в качестве УН носителя различный видов сажи и при V_{Nafion}/V_{KC} ~0.4 характеристики МЭБ в большей степени зависят от увлажнения, чем от содержания иономера в каталитическом слое.

Каталитические системы на основе УНТ демонстрируют явный максимум мощности при отношении V_{Nafion}/V_{KC} ~ 0.5-0.6. При более низком содержании иономера не обеспечена развитость трехфазной границы, т.е. в каталитическом слое есть частицы платины, у поверхности которых не обеспечен транспорт протонов, и значит они не могут участвовать в ЭХ процессе.

Снижение мощности при V_{Nafion}/V_{KC} ~ 0.6 при использовании катализаторов на основе УНТ, по-видимому, связано с уменьшением пористости слоя и возможным возникновением диффузионных ограничений по транспорту реагентов к частицам электрокатализатора, т.е. экранирование частиц катализатора иономером, либо увеличение эффективного диффузионного пути реагента через слой иономера. Еще одной из возможных причин ухудшения характеристик при высоком содержании иономера может служить снижение электронной проводимости слоя, вызванное изоляцией наночастиц платины на саже друг от друга.



Рис. 3 Зависимость Pmax от VNafion/VKC

a) Pt/Vulcan; б) Pt/Timrex; в) Pt/Taunit; г) Pt/FWCNT; д) Pt/S-OCNT;e) Pt/LGCNT.

Таким образом, оптимальное содержание иономера в каталитическом слое не зависит от природы УН и составляет V_{Nafion}/V_{KC} ~ 0.6. По-видимому, при использовании в качестве носителя УНТ формируется структура каталитического слоя, которая обеспечивает оптимальный баланс:

- электронной и протонной проводимости;
- развитой структуры микро- и мезопор, обуславливающей доступ и отведение как растворенных так и газообразных участников процесса;
- умеренную агломерацию наночастиц платины, которая не снижая удельной ЭХАП катализатора обеспечивает большую СО толерантность и стабильность во времени.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Yaroslavtsevab A. B., Dobrovolskyc Yu. A., Shaglaevad N. S., Frolovac L. A., Gerasimovac E. V., Sanginovc E. A., Nanostructured materials for low-temperature fuel cells // Russian Chemical Reviews, 2012, 81:3, C.191–220.

- 2. Antolini E. Formation, microstructural characteristics and stability of carbon supported platinum catalysts for low temperature fuel cells // Journal of materials science, 2003. V. 38. P.2995 3005.
- 3. Layers J. H., Sunyeol J., Jae H., Soo-Kil K., Sang-Yeop L., Eun Ch., Hyung-Juhn K., Complex Capacitance Analysis of Ionic Resistance and Interfacial Capacitance in PEMFC and DMFC Catalyst//Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156 (11), P.1293-1300.
- 4. Smirnova N. V., Kuriganova A. B., Novikova K. S., Gerasimova E. V., //Russian Journal of Electrochemistry, 2014, V. 50, 9, P. 899–903.
- 5. Smirnova N. V., Kuriganova A. B., Leont'eva D. V., Leont'ev I. N., Mikheikin A. S., //Kinetics and Catalysis, 2013, V. 54, 2, P. 255–262.

СИНТЕЗ ГИБРИДНЫХ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ SYNTHESIS OF HYBRID ORGANO-INORGANIC POLYMERIC SORBENTS AND RESEARCH OF THEIR SORPTION

SYNTHESIS OF HYBRID ORGANO-INORGANIC POLYMERIC SORBENTS AND RESEARCH OF THEIR SORPTION PROPERTIES

Осипенко А.А., Боровикова Л.Н., Гаркушина И.С. Osipenko A.A., Borovikova L.N., Garkushina I. S. Россия, Институт высокомолекулярных соединений РАН, osipeno4kalexa@mail.ru

Синтез полимеров, импринтированных холестерином (ХС), является актуальной задачей в области

синтез полимеров, импринтированных холестерином (ХС), является актуальной задачей в области разработки новых высокоселективных гемосорбентов для лечения атеросклероза и гиперхолестеринемии. Эти болезни обусловлены повышенным уровнем ХС, триглициридов, липопротеидов очень низкой плотности и липопротеидов низкой плотности (ЛПНП) или атерогенных липопротеидов, а также низким уровнем антиатерогенных липопротеидов высокой плотности. Для больных с гомозиготной формой семейной гиперхолестеринемии наиболее эффективным лечением является эфферентная терапия, в ходе которой селективное удаление ХС и ЛПНП из крови больного осуществляется путем гемосорбции или ЛПНП-афереза на иммуноаффинных сорбентах.

В России наиболее распространен метод ЛПНП-афереза на иммуноаффинных сорбентах, использование которых является небезопасным и дорогостоящим. Альтернативой этим сорбентам могут стать сорбенты, имитирующие природные рецепторы, так называемые молекулярно импринтированные полимеры (МИПы), синтезируемые в присутствии целевой биологически активной молекулы, выполняющей роль шаблона или темплата. Создание МИПов позволит решить задачу повышения биосовместимости гемосорбентов, так как контакт крови с антителами животных, используемых в иммуносорбентах в качестве аффинных лигандов, является небезопасным для человека.

С целью синтеза новых гемосорбентов для селективной сорбции ХС разработан метод синтеза гранульных гибридных органо-неорганических сорбентов типа «оболочка-ядро» в эмульсиях Пикеринга с применением стабилизированных поливинилпирролидоном (ПВП) наночастиц селена (Se). В отличие от обычных эмульсий, стабилизация которых осуществляется при помощи ПАВ, в эмульсиях Пикеринга стабилизация фаз осуществляется наночастицами. Удельная поверхность распределения стабилизированных нанокомплексов на границе раздела несмешиваемых жидкостей, а, следовательно, и суммарная энергия отрыва этих частиц от поверхности стабилизированных микрокапель значительно больше, чем у обычных ПАВ. Поэтому, в сравнении с обычными, эмульсии Пикеринга стабильны в более широком диапазоне изменения физико-химических свойств среды.

Выбор НЧ-Se был обусловлен необходимостью создания органо-неорганических гибридных сорбентов для эфферентной терапии гиперхолестеринемии, атеросклероза и гипергликемии. Se обладает не только уникальными фотоэлектрическими, полупроводниковыми и рентгеночувствительными свойствами, но также и широким спектром биологической активности. Se является жизненно важным микроэлементом, который входит в состав многих ферментов-антиоксидантов, присутствует в организме в лимфоцитах и артериальных стенках и выполняет функцию антиоксиданта с иммунозащитными и противоопухолевыми свойствами, и что очень важно, блокирует синтез липидных гидропероксидаз и липопротеидов низкой плотности (ЛПНП). Благодаря специфической каталитической активности Se относительно ЛПНП, присутствие НЧ-Se в гибридной полимерной матрице способствует формированию дополнительных центров, селективно сорбирующих ЛПНП. Повышенный уровень ЛПНП в плазме крови является основным фактором нарушений метаболизма холестерина. В отличие от используемых дорогостоящих иммуноаффиных сорбентов, содержащих моно- и поликлональные антитела животных, разрабатываемые органо-неорганические гибридные сорбенты с HЧ-Se, в перспективе могут позволить значительно снизить цену сеансов эфферентной терапии.

НЧ-Se были синтезированы в ходе окислительно-восстановительной реакции селенистой кислоты с аскорбиновой кислотой в среде ПВП.

Для синтеза гранульных сорбентов, поверхностно импринтированных молекулами холестерина, в гибридные матрицы ГЭМА-ДМЭГ@НЧ-Se/ПВП вводили темплатные молекулы холестерина в количестве 2; 4 и 6 мол%. Состав гибридных матриц соответствовал оптимальному при разработке гибридных сорбентов: соотношение ГЭМА / ДМЭГ составляло 80 мол% / 20 мол% концентрация сомономеров 30 мас%. Для инициирования реакции сополимеризации использовали инициирующую систему аскорбиновая кислота – персульфат аммония (1,5/1), что позволило осуществить синтез в кислой среде, как наиболее оптимальной для формирования стабильных комплексов Se-ПBП. Кроме того, использование аскорбиновой кислоты позволило инициировать реакцию сополимеризации при 37 °C. В результате специфичные импринт-сайты (в первую очередь их функциональное соответствие молекуле темплата) формировались в условиях, близких к физиологическим, что является принципиально важной задачей при синтезе молекулярно импринтированных полимеров (МИПов). Таким образом, были синтезированны гранульные полимерные сорбенты, поверхностно импринтированных молекулами холестерина (ХС-МИП-2, ХС-МИП-4, ХС-МИП-6) (2,4,6 - соответсвует количеству введенного холестерина). Контрольный полимер (КП), полимер сравнения, был синтезирован в аналогичных условиях, но без введения темплатных молекул холестерина.

Синтезированные гранулы ГЭМА-ДМЭГ@ НЧ-Se/ПВП были также исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и просвечивающей (трансмиссионной) электронной микроскопии (ПЭМ). СЭМ исследование показало, что поверхность гранул напоминает собой «виноградную гроздь» из сшитых между собой микроглобул с размерами от ~1 до 3 мкм (рис.1).

ПЭМ сканирование микроглобул показало присутствие в них темных спиралевидных образований диаметром ~20 нм, вокруг которых сформирован более светлый полимерный слой (рис. 2).



Рис. 1 СЭМ изображение поверхности гранульных гибридных органо-неорганических сополимеров ГЭМА-ДМЭГ@Se/ПВП: транспортные каналы между сшитыми микроглобулами в матрице КП (а) и ХС-МИП-6 (б); «кратероподобные» образования на поверхности микроглобулы в матрице ХС-МИП-6 (в).



Рис. 2 ПЭМ изображение поверхности среза микроглобулы в гибридной матрице ГЭМА-ДМЭГ@Se-ПВП.

В ходе сравнительного исследования равновесной сорбции холестерина ХС-МИПами и КП установлено, что емкости сорбции на ХС-МИПах выше и возрастают в ряду ХС-МИПов (ХС-МИП-2, ХС-МИП-4 и ХС-МИП-6), полученных при введении в гибридные матрицы темплатных молекул в количестве 2, 4 и 6 мол%, соответственно.

Характер изотерм сорбции холестерина ХС-МИПами также зависел от степени импринтинга сорбентов. Сорбция холестерина на КП описывалась изотермой с максимумом, на ХС-МИП-2 — ступенчатой изотермой, на ХС-МИП-4 и ХС-МИП-6 — изотермой с насыщением. Таким образом, проницаемость матрицы КП была ограничена в отношении высоких концентраций холестерина в растворе. Ступенчатая изотерма ХС-МИП-2 была обусловлена взаимовлиянием специфичного и неспецифичного связывания холестерина с сорбентом. Изотермы с насыщением на ХС-МИП-4 и ХС-МИП-6 свидетельствовали о преимущественном распределении сорбтива на энергетически равноценных сорбционных импринт-сайтах, которые были легко доступны в поверхностном импринтированном слое.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 19-33-90003).

ВЛИЯНИЕ ВЧ МОЩНОСТИ ПРИ ГАЗОРАЗРЯДНОМ НАПЫЛЕНИИ ТОНКИХ ПЛЕНОК SR0.5BA0.5NB2O6 INFLUENCE OF RF POWER AT THE GAS-DISCHARGE SPUTTERING OF SR0.5BA0.5NB2O6 THIN FILMS

Павленко А.В.^{1,2}, Стрюков Д.В.¹, Назаренко А.В.¹ Pavlenko A.V., Stryukov D.V., Nazarenko A.V.

¹ Россия, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, e-mail: tolik 260686@mail.ru

² Россия, НИИ физики ЮФУ, e-mail tolik_260686@mail.ru

Сегнетоэлектрические (СЭ) материалы со структурой тетрагональной вольфрамовой бронзы (ТВБ) успешно используются в устройствах функциональной электроники. Типичными представителями данного класса объектов являются ниобаты бария-стронция Sr_{1-x}Ba_xNb₂O₆ [SBNx] [1]. Высокий электрооптический эффект (в SBN-61 электрооптический коэффициент r₃₃ = 245...1000 пм/В) делает перспективным применение SBNx в электрооптических и оптико-акустических элементах не только виде монокристаллов SBNx, но и в виде тонких пленок, выращенных на диэлектрических или полупроводниковых подложках, например — MgO. В зависимости от используемого метода синтеза пленок сложных оксидов используются различные технологические приемы, позволяющие управлять их структурой, свойствами и механизмами роста без изменения состава. Основными параметрами являются температура и времена отжига пленок, давление рабочего газа,) и т.д. В случае использования для роста тонких пленок сложных оксидов метода ВЧ-катодного распыления при давлении кислорода > 0.4 Торр [2], одним из таких важных технологических параметров параметров выступает мощность подводимого к мишени емкостного высокочастотного разряда (ЕВЧР). Данная работа посвящена установлению закономерностей влияния величины подводимой мощности ЕВЧР на микроструктуру и параметры элементарной ячейки пленок SBN50.

Газоразрядное RF-напыление пленок Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ толщиной ~100 нм на монокристаллическую подложку MgO (001) производилось на установке "Плазма-50-СЭ". Начальная температура подложки ~ 400 °C, давление кислорода в камере - 0.5 Торр, ВЧ-мощность для керамической мишени Sr_{0.5}Ba_{0.5}Nb₂O₆ диаметром 50 мм и толщиной 3 мм варьировалась от 70 до 140 Вт. Керамическая мишень стехиометрического состава Sr0.50Ba0.50Nb2O6 была изготовленная в отделе ИМиНТ НИИФ ЮФУ. Тонкие пленки ниобата бария стронция исследовались методами дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре "ДРОН-4-07" (СиКα - излучение) (ЦКП ЮНЦ РАН) и электронной микроскопии на растровом сканирующем электронном микроскопе Carl Zeiss EVO-40 (Германия).

По результатам рентгенодифракционного анализа серии гетероструктур SBN-50/MgO(001) с различной величиной мощности ВЧ разряда от 70 до 140 Вт не обнаружено следов примесных фаз, отмеченных в работе [3]. Было установлено что пленки растут эпитаксиально с формированием двух ориентационных доменов с разориентировкой кристаллографической оси [001] этих доменов на углы +18.4° и -18.4° относительно оси [001] подложки, аналогично работе [4].

Прецизионное исследование (001) рефлексов пленок выявило сдвиг положения максимумов с увеличением мощности ВЧ разряда. Полученные параметры *с* элементарной ячейки пленок SBN-50 демонстрируют, что с увеличением используемой для напыления пленок мощности с 70 до 140 Вт происходит уменьшение параметра *с* с 3.986 Å до 3.947 Å. Сравнение рассчитанных параметров элементарной ячейки с параметром объемного образца (с_b = 3.945 Å) показало, что деформация в направлении нормали к плоскости подложки (є₃₃ = (c_f - c_b)/c_b × 100%) снижается с 1% до 0.05 % при увеличении мощности с 70 до 140 Вт. Таким образом при 140 Вт мощности ВЧ разряда деформации в направлении нормали к плоскости подложки практически полностью релаксируют. При этом с увеличением мощности ВЧ разряда уменьшается и величина $\Delta c/c$ что свидетельствует о снижении дефектности структуры.



Рис. 1 СЭМ фотография поверхности пленок SBN-50/MgO(001) при 70 Вт (слева) и 140 Вт (справа) мощности ВЧ разряда.

По данным СЭМ, по мере роста величины ВЧ мощности морфология поверхности пленок усложняется (рис 2), усиливается её неоднородность и рельефность, появляются признаки блочной структуры пленок, латеральный размер которых достигал 400-500 nm. Стоит отметить, что анализ сколов пленок SBN-50/MgO(001) показал, что морфология поверхности пленок SBN-50 не является отражением ячеистой («столбчатой») структуры пленок, а обуславливается механизмом их роста. Это так же имело место и в пленках BST/MgO(001), полученных данным методом [2].

Таким образом, приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что изменение вводимой мощности ВЧ разряда оказывает существенное влияние на структурные характеристики и морфологию поверхности тонких гетероэпитаксиальных пленок SBN-50. Известно, что свойства ниобатов бария-стронция чувствительны, в частности, к степени ацентричности октаэдров NbO₆, разумно ожидать в них существенных изменений оптических и диэлектрических характеристик в зависимости от вводимой мощности ВЧ разряда. Эти исследования будут проведены нами в дальнейшем.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН (тема № госрегистрации 01201354247), а также при поддержке гранта Президента РФ № МК-678.2020.2

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Кузьминов Ю.С. Сегнетоэлектрические кристаллы для управления лазерным излучением // М.:Наука, 1982. - 400 с.
- 2. Мухортов В.М., Ю.И. Юзюк, Гетероструктуры на основе наноразмерных сегнетоэлектрических пленок: получение, свойства и применение // ЮНЦ РАН, Ростов н/Д. 2008. 224 с.
- 3. Willmott P.R. Herger R., Patterson B.D., Windiks R. Experimental and theoretical study of the strong dependence of themicrostructural properties of SrxBa1-xNb2O6 thin films as a function of their composition // PHYSICAL REVIEW B, 2005, Vol. 71. P.144114.
- Pavlenko A.V., Ivleva L.I., Stryukov D.V., Kovtun A.P., Anokhin A.S., Lykov P.A. Synthesis, Structure, and Dielectric Characteristics of Sr0.61Ba0.39Nb2O6 Single Crystals and Thin Films // Physics of the Solid State, 2019, Vol. 61. № 2. – P. 244–248.

НОВЫЙ ПОДХОД К СИНТЕЗУ ПЛАТИНО-МЕДНЫХ ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КИСЛОРОДА NEW APPROACH TO THE SYNTHESIS OF PLATINO-COPPER ELECTRO CATALYSTS FOR THE REACTION OF OXYGEN REDUCTION

Павлец А.С.¹, Алексеенко А.А.¹, Никулин А.Ю.¹ Pavlets A.S., Alekseenko A.A., Nikulin A.Yu. ¹ Россия, Южный федеральный университет, angelina.pavlez@mail.ru

Разработка новых высокоэффективных электрокатализаторов для топливных элементов (ТЭ) является актуальной задачей для электрохимической энергетики [1]. В качестве катализаторов в мембранно-электродных блоках ТЭ чаще всего используются Pt/C материалы. Как показывают современные исследование, легирование платины d-металлами (Cu, Co, Ni) позволяет значительно повысить функциональные характеристики катализаторов [2]. Биметаллические PtCu/C материалы зарекомендовали себя в качестве высокоактивных катализаторов в реакции восстановления кислорода (PBK) [3].

В последнее время уделяется большое внимание изучению платино-медных наночастиц (H4) со структурой Pt-оболочка — Cu-ядро [4]. Такие системы имеют преимущества как перед материалами со структурой «твердый раствор», так и перед чисто платиновыми системами [2]. Считается, что они меньше подвержены селективному растворению легирующего компонента и характеризуются повышенной активностью в PBK за счет промотирующего действия ядра. Однако существует ряд проблем, связанных с получением ядра из неблагородного металла на первом этапе синтеза: 1) формирование крупных медных H4, подверженных оксидированию; 2) резкий переход от кристаллической решетки меди к платине, что в свою очередь ведет к образованию неравномерной платиновой оболочки.

Мы предлагаем новый подход к методу синтеза Pt-Cu систем. Кардинальное отличие заключается в том, что в качестве ядер — основы наночастиц, используется не медь, а платина. Дальнейшее формирование H4 происходит в несколько стадий с постепенным уменьшением концентрации Cu и увеличением концентрации Pt от ядра к поверхности. Завершающей стадией синтеза является осаждение чистой платины, для формирования оболочки. Метод синтеза, который используется для формирования Pt-ядер на первом этапе, позволяет получать H4 размером 1-1.5 нм с узкой размерной дисперсией и равномерным распределением по поверхности носителя. Таким образом мы получаем центры кристаллизации для дальнейшего формирования Pt-Cu наночастиц. Мы предполагаем получить биметаллические наночастицы с плавным переходом от меди к платине, равномерным пространственным распределением, отличающиеся высокой активностью в токообразующих реакциях и высокой стабильностью в ходе функционирования электрокатализатора.

На первом этапе синтеза были получены Pt/C материалы жидкофазным методом синтеза (восстановитель – формальдегид) с различным содержанием платины: 6.0, 8.2 и 9.8 масс. %. На втором этапе на полученные образцы в 3 стадии осаждались платина и медь в различных соотношениях с использованием восстановителя боргидида натрия. После чего материалы подвергли кислотной обработке в 1М HNO₃ в течении 3-х часов для удаления меди с поверхности. Таким образом были получены три материала с близким составом и содержанием платины от 20.9 до 22.2 масс. % (таблица 1). Материалу S1 соответствует содержание Pt в ядре – 6.0 масс. %, S2 и S3 - 8.2 и 9.8 масс. % соответственно.

Атомное соотношение металлов в катализаторе было изучено методом рентгенофлуорисцетного анализа, массовые доли определены методом гравиметрии. На рентгенограммах образцов S1-S3 характерные для платины отражения смещены в сторону больших значений углов 20 (рис.1), что свидетельствует о сплавлении компонентов. Средний размер кристаллитов для всех материалов, определенный по уравнению Шеррера для наиболее интенсивного пика составляет менее 3 нм (таблица 1).

Образец	Массовая доля платины,	Массовая доля металлов, Атс		Атомное соотношение Pt:Cu	
	ω(Pt), %	ω(M), %	Исходное	После стадии	НМ
				стандартизации	
S1	21.4	24.1	PtCu _{0.39}	PtCu _{0.26}	2.7
S2	20.9	23.2	PtCu _{0.34}	PtCu _{0.24}	2.7
S3	22.2	24.8	PtCu _{0.36}	PtCu ₀₂₇	2.9

Таблица 1. Структурные характеристики PtCu/C электрокатализаторов

Далее были изучены электрохимические характеристики катализаторов методом циклической вольтамперометрии (рис. 2а) и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (рис. 2б) и проведено сравнение с коммерческим Pt/C аналогом с массовой долей платины 20 % (образец JM20). Перед измерением основных каталитических показателей, каждый катализатор был стандартизирован, путем циклирования в диапазоне потенциалов 0.04-1.2 В в течении 100 циклов со скоростью развертки потенциала 200 мВ/с. Электрохимически активная площадь поверхности (ЭХАП) была определена по количеству электричества, которое затрачивается на адсорбцию/десорбцию водорода и эквивалентно площади под кривой в водородной области циклической вольтамперограммы(ЦВА) за вычетом двойнослойной области (рис. 2а).



Рис. 1 Рентгенограммы PtCu/C катализаторов.

Значения ЭХАП PtCu/C образцов несколько уступают таковым для коммерческого аналога, однако биметаллические катализаторы характеризуются повышенной масс- и удельной активностью в PBK (таблица 2). В частности, электрокатализатор S3, который содержит наибольшее количество платины в ядре, превосходит коммерческий Pt/C по масс-току в 1.8 раз, по удельному току в 3.2 раза.

Образец	ЭХАП, м²/г (Pt)	I _{масс} , А/г(Pt)	I _{уд} , A/м²(Pt)	число ē	E _{1/2}
\$1	46	222	4.9	4.1	0.92
S2	52	222	4.2	4.4	0.91
S3	48	332	7.0	3.8	0.92
JM20	80	180	2.2	3.8	0.91

Таблица 2. Электрохимические характеристики PtCu/C электрокатализаторов

Следует отметить, что после стадии стандартизации часть меди все же растворяется (таблица 1), однако состав изменяется не сильно. Данное явление скорее всего связано с электрохимическими процессами и реорганизацией структуры наночастиц, которое невозможно в условиях химической обработки, поэтому некоторое количество меди переходит в электролит. Содержание меди в катализаторах уменьшается в 1.5, 1.4 и 1.3 раза для образцов S1-S3 соответственно.



Рис.2 Циклические вольтамперограммы, атмосфера аргона (а) и вольтамперограммы с линейной разверткой потенциала, атмосфера кислорода (б) коммерческого Pt/C и PtCu/C электродов после стандартизации. Электролит - 0.1М HCIO4. Скорость развертки потенциала 20 мB/c.

Исследование стабильности электрокатализаторов проводили методом вольтамперометрического циклирования в диапазоне потенциалов 0.6 — 1.0 В со скоростью развертки потенциала 100 мВ/с В в течении 5000 циклов. После стресс-теста регистрировали ЦВА для измерения площади поверхности катализатора, а так же изучали активность в РВК. Стабильность оценивали по относительному изменению ЭХАП и масс-тока. Исследование показало, что коммерческий катализатор деградирует по параметру ЭХАП на 23 %, в то время как образцы S1, S2, S3 на 15, 6 и 13 % соответственно. В то же время масс-активность после стресс-тестирования для биметаллических катализаторов увеличивается на 40 и 53% для материалов S1 и S2, и уменьшается на 35 и 67 % для образцов S3 и JM20 соответстенно.

Таким образом, новым методом синтеза был получен ряд Pt-Cu материалов, характеризующихся повышенной активностью в основной токообразующей реакции по сравнению с коммерческим Pt/C аналагом и пониженным селективным растворением легирующего компонента. Исследование стабильности катализаторов показало, что платино-медные электрокатализаторы деградируют медленнее чем коммерческий платиновый катализатор. Для некоторых PtCu/C образцов так же наблюдается увеличение масс-токов в PBK после стресстеста, в то время как коммерческий аналог теряет почти 70% активности. Повышение загрузки платины на первом этапе синтеза приводит к увеличению масс- и удельных токов и уменьшает потерю меди в ходе стадии стандартизации. Предполагается, что PtCu/C электрокатализаторы, полученные многостадийным методом синтеза с использованием платиновых ядер в качестве основы для наночастиц, могут эффективно и безопасно использоваться в реальных топливных элементах.

Работа выполнена в рамках государственного задания Российской Федерации по проекту № БАЗ0110/20-1-04ФХ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглавева Н.С., Фролова Л.А., Герасимова Е.В., Сангинов Е.А. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов //Успехи химии, 2012, том 81. С.191-220.
- Mani P., Srivastava R., Strasser P. Dealloyed binary PtM₃ (M = Cu, Co, Ni) and ternary PtNi₃M (M = Cu, Co, Fe, Cr) electrocatalysts for the oxygen reduction reaction: Performance in polymer electrolyte membrane fuel cells // J. Power Sources, 2011, Volume 196. P.666-673.
- 3. Alekseenko A.A., Guterman V.E., Belenov S.V., Menshikov V.S., Tabachkova N. Yu., Safronenko O.I., Moguchikh E.A. Pt/C electrocatalysts based on the nanoparticles with the gradient structure //Int. J. Hydrogen Energy, 2018, Volume 43. P.3676-3687.

4. Chandran R., Dharmalingam S., Facile synthesis and characterization of PtCu Core–Shell and alloy nanoparticles //Nanosci. Nanotechnol., 2014,Volume 14. P.1-8.

ОСАЖДЕНИЕ САМООРГАНИЗУЮЩИХСЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК МЕТОДОМ ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЯ КОЛЛОИДНОЙ СУСПЕНЗИИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

DEPOSITION OF SELF-ASSEMBLED THIN FILMS BY CENTRIFUGATION OF COLLOID SUSPENSION OF SILICON DIOXIDE

Панфилова Е.В., Гришаев Н.А., Ибрагимов А.Р., Шрамко Д.Ю. Panfilova E.V., Grishaev N.A., Ibragimov A.R., Shramko D.Y.

Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана, panfilova.e.v@bmstu.ru

Получаемые в результате самоорганизации коллоидных микросфер фотонно-кристаллические пленки перспективны для использования во многих областях фотоники. использованы в лазерной технике, оптоэлектронике, сенсорике и ряде других областей науки и техники. Технологии, основанные на процессах самоорганизации, признаны эффективными и перспективными [1]. Упорядоченность структуры формируемых пленок зависит от метода осаждения пленки и большого количества факторов. Их исследование и разработка способов получения фотонно-кристаллических пленок с заданными параметрами является актуальной задачей наноинженерных технологий. В настоящей работе исследуется влияние режимов предобработки суспензии диоксида кремния SiO₂ (кремнезема) и ее осаждения на подложку методом центрифугирования упорядоченность получаемых при этом пленок.

Для синтеза коллоидной суспензии SiO₂ нами был использован модифицированный метод Штобера [2], в котором синтез суспензии осуществляется методом гидролиза из тетраэтоксисилана, этилового спирта и аммиака. Микросферы диоксида кремния формируются из частиц диоксида кремния размерами единицы нанометров, которые выстраиваются в иерархию, формируя микросферы диаметрами 200-800 нм.

Непосредственно осаждение коллоидных микросфер на подложку осуществлялось центрифугированием [3,4]. Этот метод может быть реализован различными способами: осаждением пленки на подложку, закрепленную на столике на оси вращения центрифуги, и осаждением пленки на подложки, расположенные на дне пробирок, закрепленных в роторе центрифуги. В первом случае плоскость подложки перпендикулярна оси вращения, во втором — параллельна. В данной работе мы использовали первую из названных схему реализации процесса (рис. 1). При этом несколько капель суспензии помещают в центр вращающейся в горизонтальной плоскости подложки, после чего под действием центробежных сил раствор растекается по её поверхности, образуя плёнку. Затем жидкая дисперсионная среда улетучивается, и на подложке остаётся только структура из микросфер. Эксперименты были реализованы на настольной лабораторной центрифуге СМ-6М (ELMI).



Рис.1 Схема процесса получение ФК плёнки методом центрифугирования: а) вращение подложки с нанесённой на неё каплей коллоидного раствора, б) коллоидная пленка на подложке.

Контроль геометрии формируемой фотонно-кристаллической опаловой матрицы осуществлялся на сканирующем зондовом микроскопе Solver Next (NT MDT) методом атомно-силовой микроскопии в полуконтактном режиме. В качестве критерия для анализа образцов нами использовалась относительная площадь бездефектной структуры на изображении размером 15 мкм x 15 мкм.

Коллоидная суспензия со средним диаметром микросфер 200 нм предварительно подвергалась центрифугированию при скоростях вращения 1400...2000 об/мин в течение 8...10 мин. Осаждение пленки осуществлялось на предварительно очищенные в ультразвуковой ванне подложки из поликора. В эксперименте варьировалась скорость и время вращения центрифуги. Скорость изменялась в диапазоне от 300 об/мин до 1000 об/мин, время — от 3 мин до 10 мин.

Пленки наилучшего качества были получены при значениях скорости 1000 об/мин и времени 5 мин, а также скорости 900 об/мин и времени 6 мин (рис. 2). Обнаружено, что время процесса влияет на результат на порядок сильнее, чем скорость вращения.



Рис.2 Атомно-силовое изображение коллоидной пленки диоксида кремния, полученной при скорости вращения 1000 об/мин и времени процесса 5 мин.

Очевидно, что пленкам присущи дефекты и режимы процесса требуется отработать. Тем не менее очевидно, что достоинством метода является отсутствие агломератов частиц, ухудшающих структуру, а также равномерное распределение пленки по поверхности подложки. Ширина фотонной запрещенной зоны и интенсивность отражения в ее области одинаковы по всей площади подложки. При этом наблюдается ожидаемое смещение фотонной запрещенной зоны от центра к краю подложки, связанное с действием центробежных сил на микросферы не идеально монодисперсной суспензии.

В сравнении с методом электрофореза и вертикального осаждения, которым свойственна невысокая воспроизводимость параметров пленки, метод центрифугирования позволяет получать пленки ожидаемого качества. Он пригоден как для осуществления научных исследований, так и для проведения лабораторных работ по наноинженерным дисциплинам в учебном процессе.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Панфилова Е.В. Перспективные методы формирования планарных наноструктур //Наноинженерия, 2014, №8. С. 29-33.
- 2. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range //Journal of colloid and interface science, 1968, том 26. №. 1. С. 62-69.
- 3. Xu Y. et al. Centrifugation and spin-coating method for fabrication of three-dimensional opal and inverse-opal structures as photonic crystal devices //Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS, 2004, том 3. №. 1. С. 168-174.

4. Wang J. et al. Preparation of Opal Block with Centrifugation Method for Optical Properties Research //Journal of Nanoelectronics and Optoelectronics, 2018, том 13. №. 1. С. 83-87.

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РТ/С INFLUENCE OF STRUCTURAL CHARACTERISTICS ON THE ELECTROCHEMICAL PARAMETERS PT/C

Паперж К.О.¹, Алексеенко А.А.¹

Paperzh K.O., Alekseenko A.A.

¹ Россия, Южный федеральный университет, kpaperzh@yandex.ru

Низкотемпературные топливные элементы (НТЭ) являются современными альтернативными источниками энергии [1]. В качестве каталитической основы в НИТ используются платиноуглеродныематериалы. Для подбора катализаторов с оптимальными функциональными характеристиками, необходимо понимать, как электрохимические характеристики (активная площадь поверхности (ЭХАП), активность в реакции восстановления кислорода (РВК) и стабильность в ходе стресс-тестирования) зависят от размера кристаллитов и массовой доли платины Pt/C материалов [2].

Жидкофазным методом синтеза с использованием в качестве восстановителя формальдегида в атмосфере CO [2] были получены материалы (далее обозначены как ФСО), характеризующиеся близким размером кристаллитов, но различной массовой долей платины. Исследование структурных характеристик проводили с использованием термогравиметрии и рентгенофазового анализа, а электрохимических параметров с помощью циклической вольтамперометрии и вольтамперометрии с линейной разверткой потенциала (таблица 1). Для сравнения были взяты коммерческие Pt/C катализаторы – JM20 и JM40.

Образец	ω _{практ} (Pt), %	D _{ср} , нм	ЭХАП м²/г	I _{масс} , А/г (Pt	Степень агрегации
ФСО-1	21 ± 0,6	1,1	122 ± 12	246	0,53
ФСО-2	26 ± 0,7	1,2	114 ± 12	221	0,50
ФСО-3	31 ± 0,9	1,1	99 ± 10	207	0,61
ФСО-4	34 ± 1,0	1,2	94 ± 9	194	0,60
ФСО-5	40 ± 1,2	1,3	86 ± 9	180	0,61
JM20	20 ± 0,6	2,5	82 ± 8	178	0,27
JM40	40 ± 1,2	3,9	69 ± 7	120	0,07

Таблица 1 – Структурные и электрохимические характеристики полученных материалов и коммерческих Pt/C аналогов.

Полученные материалы характеризуются массовой долей Pt от 21 до 40%. и средним размером кристаллитов платины около 1,2 нм. Исходя из электрохимической площади поверхности (см. рис. 1(а) и геометрической и была рассчитана степень агрегации наночастиц.

Рt/C материалы характеризуются высокой ЭХАП, которая уменьшается с увеличением загрузки платины (таблица, рис.1(а). Считается, что наночастицы платины размером менее 2 нм в ходе длительного стресстестирования отрываются от подложки, а с увеличением массовой доли металла частицы в большей степени подвержены агломерации. Но синтезированные материалы ряда ФСО, наоборот, демонстрируют высокую устойчивость к деградации (таблица 1), сопоставимую или превышающую стабильность коммерческих аналогов. С увеличением содержания платины происходит уменьшение масс-активности в PBK в ряду от ФСО1 до ФСО5 (таблица 1), при этом возрастают абсолютные значения кинетического тока (рис. 1(б).



Рис.1 Циклические вольтамперограммы (а) и потенциодинамические поляризационные кривые PBK Pt/C образцов. Скорость развертки потенциала 20 мB/c. 2 цикл. 0,1М HClO₄, насыщ.Ar (а). Скорость вращения диска — 1600 об/мин. 0,1М HClO₄ насыщ. O₂ (б).

Полученные электрокатализаторы ряда ФСО превосходят функциональные характеристики коммерческих аналогов JM20 и JM40, что делает их перспективными для использования в НТЭ.

Работа выполнена в рамках проекта «Наноструктурные материалы для электрохимической энергетики» (№ БАЗО110/20-1-04ФХ).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии, 2012, том 81. С. 191-220.
- Alekseenko A.A., Ashihina E.A., Shpanko S.P., Safronenko O.I., Guterman V.E. Application of CO Atmosphere in the Liquid Phase Synthesis as a Universal Way to Control the Microstructure and Electrochemical Performance of Pt/C Electrocatalysts // Applied Catalysis B: Environmental, 2018, № 226. P. 608-615.

ПОЛУЧЕНИЕ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ АЛКИЛИРОВАНИЕМ АНИЛИНА СПИРТАМИ ПРИ КАТАЛИЗЕ НАНОЧАСТИЦАМИ НИКЕЛЯ И МЕДИ, ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ НА ЦЕОЛИТЕ NAX THE SECONDARY AMINES SYNTHESIS BY ALKYLATION OF ANILINE WITH ALCOHOLS CATALIZED BY ZEOLITE NAX SUPPORTED NICKEL AND COPPER NANOPARTICLES

Папутина А.Н., Попов Ю.В., Мохов В.М. Paputina A.N., Ророv Yu.V., Mokhov V.M.

Россия, Волгоградский государственный технический университет, paputina.aleks@yandex.ru

Вторичные амины получили широкое применение в качестве полупродуктов в химической и фармакологической промышленности, используются в производстве пестицидов и гербицидов в сельском хозяйстве, получении ПАВ, экстрагентов, растворителей и др. [1].

Одним из способов синтеза вторичных или третичных алкилзамещенных аминов является алкилирование первичных или вторичных аминов спиртами при повышенной температуре [2].

Изучаемый способ получения предусматривает проведение процесса алкилирования в непрерывном режиме. Поэтому целью настоящей работы являлось изучение каталитического действия наночастиц никеля и меди, нанесенных на подложку, на протекание реакции алкилирования аминов алканолами в реакторе вытеснения в непрерывном режиме. В качестве носителя был использован цеолит NaX.

Алкилирующими агентами являлись этанол, 1-бутанол, 1-пентанол, а в качестве алкилируемого амина выступил анилин. Реакция осуществлялась в непрерывном режиме на неподвижном слое катализатора при 240°С при небольшой подаче водорода в качестве разбавителя и для гидрирования промежуточно образующегося имина.

$$C_{6}H_{5}-NH_{2} + HO-CH_{2}-R_{2} \xrightarrow{[H_{2}], 1 \text{ arm}, 240^{\circ}C} C_{6}H_{5}-NH-CH_{2}-R_{2} + H_{2}O$$

Катализатор, полученный восстановлением осажденных ионов никеля и меди (1:1) на цеолите NaX (Cu⁰Ni⁰/NaX), проявил высокую каталитическую активность. Выход целевых аминов составил 66–85 %, а селективность процесса достигала 83–89 %. Наряду с целевым продуктом — N-этиланилином (71.1 %), образуется N,N-диэтиланилин (13.5 %). При получении N-1-бутиланилина конверсия анилина и селективность реакции принимали максимальные значения (95.1 % и 89.5 % соответственно). При синтезе N-1-пентиланилина помимо основного продукта (66.8 %), образуется побочный продукт — N,N-ди-1-пентиланилин с выходом 15.7 %.

Таким образом, применение катализатора Cu^oNi^o/NaX в процессах получения аминов методом алкилирования позволяет получать целевые продукты с высокими выходами и селективностью при температуре 240°C и атмосферном давлении водорода.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Baiker A., Kijenski J., Catalytic Synthesis of Higher Aliphatic Amines from the Corresponding Alcohols // Catal. Rev., 1985, Vol. 27. № 4. P. 653-697.
- 2. Brown A.B., Reid E.E., Catalytic alkylation of aniline // J. Am. Chem. Soc., 1924, Vol. 46. № 8. P. 1836-1839.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ ПЛЕНОК LICOO₂ И WO₃ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХРОМНЫХ ПРИМЕНЕНИЙ LOW-TEMPERATURE LASER SYNTHESIS OF THE LICOO₂ AND WO₃ FILMS FOR ELECTROCHROMIC APPLICATIONS

Паршина Л.С.

Parshina L.S.

Россия, ИПЛИТ РАН - филиал ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН, ParshinaLiubov@mail.ru

Электрохромные тонкопленочные покрытия представляют собой электрохромную ячейку и обладают способностью изменять свою светопроницаемость при приложении электрического поля. В состав такой электрохромной ячейки должны входить катодный электрохромный слой, слой электролита и слои прозрачных проводящих электродов. В качестве катодного электрохромного слоя обычно используются тонкие пленки WO₃ благодаря способности изменять свои оптические характеристики в зависимости от величины и знака прикладываемого напряжения в диапазоне длин волн от УФ до длинноволновой ИК области спектра [1]. С бурным развитием «пластмассовой» электроники возникла необходимость создавать твердотельные электрохромные покрытия на гибких полимерных подложках для создании гибких дисплеев и «умных окон» с низкими рабочими напряжениями и низким энергопотреблением, что очень важно в современном мире [2]. В связи с этим актуальным сегодня является синтез тонкопленочных компонент, входящих в состав таких электрохромных покрытий, при комнатной температуре. Метод импульсного лазерного осаждения, благодаря высокой энергии частиц в лазерной плазме, позволяет снизить температуру кристаллизации пленок вплоть до комнатной и обеспечить получение слоев твердотельной электрохромной ячейки на гибких органических подложках, для которых не применимы высокотемпературные технологические процессы [3]. Целью настоящей работы было получение пленок LiCoO₂ и WO₃ методом импульсного лазерного осаждения при комнатной температуре и исследование морфологии поверхности, а также оптических, электрических, структурных и электрохромных свойств полученных пленок в зависимости от типа подложки и давления кислорода в процессе роста. Были получены и исследованы серии пленок WO₃ на подложках *с*-сапфира и плавленого кварца, а также пленок LiCoO₂ на подложках *с*- сапфира и высокопроводящего кремния *п*-типа при температуре подложки от 25 до 500 °C. Абляция мишеней металлического вольфрама осуществлялась излучением эксимерного KrF-лазера с длиной волны 248 нм. Давление кислорода в вакуумной камере в процессе роста пленок менялось от 20 до 100 мторр. Морфология поверхности и толщина полученных пленок WO₃ исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа NT-MDT Solver Next. Электрические свойства пленок исследовались по четырех точечной схеме Ван - дер - Пау методом Холла в поле постоянного магнита 1 Тл на автоматизированной установке HSM 3000. Оптические и электрохромные свойства пленок WO₃ исследовались с помощью спектрофотометра Cary 50. Структурные свойства методом рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре D8 Discover фирмы Bruker-AXS. Параметры эксперимента и характеристики полученных пленок приведены в таблице 1.

№ пленки	Тип подложки	Давление кислорода ₍ мторр)	Толщина пленки (нм)	Удельное сопротивление (Ом·см)
W1	<i>с</i> -сапфир	20	256	1,9 · 10 ⁻²
W2	плавленый кварц	20	263	1,8 · 10 ⁻²
W3	<i>с</i> -сапфир	40	248	89
W4	плавленый кварц	40	275	72
W5	<i>с</i> -сапфир	60	42	6000
W6	плавленый кварц	00	60	6150

Таблица 1. Параметры эксперимента и характеристики полученных пленок WO₃

Из таблицы 1 видно, что тип подложки не влияет на удельное сопротивление пленок, полученных при одном давлении кислорода в процессе роста. Увеличение давления кислорода приводит к возрастанию удельного сопротивления и при давлении кислорода 60 мторр пленки становятся диэлектриками. Таким образом, установлено оптимальное давление кислорода для получения пленок оксида вольфрама с диэлектрическими свойствами при комнатной температуре подложки.

Методом АСМ установлено, что изменение давления от 20 до 60 мторр в процессе роста пленки WO₃ при комнатной температуре кварцевой подложки практически не влияет на шероховатость её поверхности. Шероховатость полученных пленок составила 4-5 нм.

На рис. 1 приведены спектры пропускания пленок WO₃ в диапазоне от 200 до 1100 нм, полученных на кварцевых и сапфировых подложках при разном давлении кислорода.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 1 Пропускание пленок WO₃ в диапазоне от 200 до 1100 нм, осажденных при комнатной температуре на кварцевые (а) и с-сапфировые (b) подложки при давления кислорода в процессе роста: 1- 20 мторр, 2 – 40 мторр, 3 – 60 мторр.

Видно, что с увеличением давления кислорода от 20 до 60 мторр в процессе роста пленок на обоих типах подложки их пропускание возрастает во всей исследуемой области спектра. Установлено, что пропускание пленок WO₃ увеличивается от 40 до 75% в видимой и УФ области, а в ИК области от 10 до 70% при изменении давления кислорода в процессе роста пленок от 20 до 60 мторр.

Исследование спектров пропускания пленок LiCoO2, полученных на с-сапфировой подложке из мишеней LiCoO2:Li2O с содержанием оксида лития 5 %, показало, что при изменении температуры подложки от 25 до 500°С прозрачность пленок увеличивается во всем исследуемом диапазоне спектра в среднем на 30 % (рис. 2).



Рис. 2 Пропускание пленок LiCoO₂, толщиной 40 нм, полученных на с-сапфировой подложке при температуре 25 °C - 1 и 500 °C - 2 в процессе осаждения. 3 — пропускание с-сапфира.

Удельное сопротивление пленок LiCoO₂, полученных на *с*-сапфировой подложке, также зависело от температуры подложки и возрастало от 6 до 1 кОм·см при увеличении температуры от 25 до 500°С.

С целью исследования электрохромных свойств полученных при комнатной температуре пленок WO3 впервые была создана тонкопленочная электрохромная ячейка с жидким электролитом. Для этого на сапфировую подложку размером 10 × 10 мм2 на всю поверхность подложки осаждалась пленка прозрачного проводящего покрытия SnO2:Sb толщиной 200 нм. Технология лазерного синтеза прозрачных проводящих покрытий SnO2:Sb при комнатной температуре подложки описана в работе [3]. Эта пленка служила нижним электродом электрохромной тонкопленочной структуры. На пленку SnO2:Sb при оптимальных условиях лазерного синтеза при комнатной температуре осаждалась пленка WO3. При этом участок нижнего электрода в виде полоски шириной 2 мм оставляли открытым для подпайки к нему провода от источника питания. Эта структура помещалась в оптическую кювету с жидким электролитом и платиновым противоэлектродом так, чтобы уровень электролита не касался открытой части пленки SnO2:Sb. В качестве жидкого электролита служил водный 0,5 М раствор уксусной кислоты. При подаче напряжения 2,5 В электрохромная ячейка окрасилась в синий цвет. Спектры пропускания полученной электрохромной ячейки для исходного осветленного и окрашенного состояний приведены на рис. 3.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 3 Пропускание электрохромной ячейки с жидким электролитом: 1 - осветленное состояние, 2 - окрашенное состояние при приложении напряжения 2,5 В к платиновому электроду. На вставках приведены фотографии электрохромной ячейки в осветленном и окрашенном состоянии.

Видно, что пропускание изменяется в среднем от 70 до 40% в окрашенном состоянии. При этом степень окрашивания в ближней ИК области больше, чем в видимой и ближней УФ области. Время окрашивания при подаче напряжения 2,5 В составляло порядка двух минут. Таким образом, показано, что аморфные пленки WO₃, полученные методом импульсного лазерного осаждения при комнатной температуре подложки, обладают электрохромными свойствами в широком диапазоне спектра от 300 до 900 нм.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части «выращивания тонких пленок», Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-29-03032, 18-07-00772) в части «исследования тонких пленок».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Sauvet K., Sauques L., Rougier A., Electrochromic properties of WO₃ as a single layer and in a full device: From the visible to the infrared // J. Phys. Chem. Solid., 2010, Vol. 71. P. 696–699.
- 2. Kim K., Choi D., Kim H. et al., Investigation of varying particle sizes of dry-deposited WO₃ particles in relation to performance of electrochromic cell // International journal of precision engineering and manufacturing-green technology, 2018, Vol. 5. № 3. P. 409-414.
- 3. Л.С. Паршина, О.Д. Храмова, О.А. Новодворский и др., Влияние плотности энергии на мишени на свойства пленок SnO₂:Sb при использовании скоростного сепаратора частиц // ФТП, 2017, том 51. № 3. С. 426-430.

АТОМНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МНОГОСЛОЙНЫХ КЛАСТЕРОВ СИСТЕМЫ ME-SN-GA

Переславцева Н.С.¹, Борщ Н.А.¹, Курганский С.И.² Pereslavtseva N.S., Borshch N.A., Kurganskii S.I.

¹Россия, Воронежский государственный технический университет, n.a.borshch@ya.ru ²Россия, Воронежский государственный университет, kurganskii@phys.vsu.ru

Синтез новых функциональных материалов является одной из приоритетных областей развития науки в настоящее время. Развитие опто-, наноэлектроники и других областей высокотехнологичной промышленности ставит новые задачи перед исследователями — новые материалы зачастую должны обладать наноструктурой и легко варьируемыми свойствами. Среди нольмерных объектов особый интерес представляют

высокосимметричные кластеры повышенной стабильности. Одними из первых таких кластеров были кластеры алюминия AI_{13}^- и AI_{14} , которые обладают свойствами, похожими на свойства галогенов и щелочноземельных металлов, соотвественно [1], поэтому получили название «суператомов». Синтезированы также суператомы на основе элементов IV группы — кремния, германия, олова [2-6]. В частности кластер Sn_{12}^{2-} обладает высокой симметрией и стабильностью [5]. Несколько лет назад были синтезированы более сложные структуры — многослойные кластеры, которые из-за особенностей своей структуры получили название «матрешек» (matryoshka clusters). К таким кластерам относятся, например, кластер $AsNi_{12}As_{20}^{3-}$ [7-9]. При анализе стабильности этого кластера, оказалось, что он подчиняется так называемому правилу 108 электронов, т.е. для того, чтобы он был стабилен и имел высокую симметрию, необходимо, чтобы число валентных электронов было равно 108. Несмотря на то, что это эмпирическое правило не соответствует «магическим» числам ни одной из гипотез, описывающих стабильность суператомов, оно выполняется для многих кластеров-матрешек, например, $SnCu_{12}Sn_{20}^{12-}$ [10, 11], $SbPd_{12}Sb_{20}^{3-}$ [9].

В данной работе представлены результаты компьютерного эксперимента по моделированию атомной и электронной структуры многослойных кластеров-«матрешек» на основе олова и галлия. Состав этих кластеров выбран, исходя из правила 108 электронов. Рассматривается возможность существования таких кластеров, особенности их атомной и электронной структуры. Расчеты проводились методом функционала плотности (B3LYP [12, 13]) в полноэлектронном базисе DGDZVP [14] с использованием пакета программ Gaussian 09 [15].

Для соблюдения правила 108 электронов при оптимизации кластера $Sn_{12}Ga_{20}$ выбрано его нейтральное зарядовое состояние. При инкапсуляции атома Zn, валентная оболочка которого имеет вид $3d^{10}4s^2$, оптимизировался кластер в катионном зарядовом состоянии с зарядом +2e. Валентные *d*-электроны цинка не учитывались при подсчете общего числа валентных электронов в кластере. При помещении атома Cu (валентная оболочка которого имеет вид $3d^{10}4s^3$) в ядро кластера оптимизировался кластер в монокатионном зарядовом состоянии, валентные *d*-электроны меди также не учитывались. Для оптимизации кластера NiSn₁₂Ga₂₀ было выбрано нейтральное состояние.

На рис. 1 показаны пространственные структуры кластеров $Sn_{12}Ga_{20}$ и $MeSn_{12}Ga_{20}$, а в таблице 1 приведены основные параметры атомной и электронной структуры. Кластеры $MeSn_{12}Ga_{20}$ имеют трехслойную структуру: первый слой — это правильный додекаэдр с атомами галлия в вершинах, второй — правильный икосаэдр с атомами олова в вершинах и третий слой, или ядро кластера, — атом металла. Межатомные расстояния в первом слое, т.е. расстояния Ga-Ga, слабо зависят от сорта атома металла в ядре кластера, тогда как расстояния Sn-Sn чувствительны к сорту инкапсулированного атома металла. В исходной структуре кластера $NiSn_{12}Ga_{20}$ атом никеля помещался в центре кластера, но в процессе оптимизации он сместился к одному из оснований додекаэдра (см. рис.1). В результате этого додекаэдр и икосаэдр претерпели искажения: расстояния Ga-Ga и расстояния Sn-Sn зависят от степени удаленности атомов галлия и олова от атома металла.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.1. Атомная структура стабильных изомеров кластеров. Темно-серым цветом показаны атомы галлия, серым — атомы олова, белым — атомы Ni, Cu, Zn. Связи Me-Sn и Sn-Ga не показаны во избежание загромождения рисунка.

В таблице 1 приведены натуральные заряды атомов, а также конфигурация валентных оболочек по результатам NBO-анализа. Атомы олова и галлия имеют идентичные валентные оболочки во всех рассмотренных кластерах. Атом Ni в кластере имеет существенный отрицательный заряд, и происходит заполнение его валентной оболочки до конфигурации, близкой к наиболее стабильной конфигурации d¹⁰. Заряд атома меди близок к нейтральному, а заряд атома цинка существенно положительный. Такое распределение зарядов, очевидно, связано с соотношением электроотрицательностей атомов олова, металла и галлия. Наименьшую электроотрицательность имеет атом цинка (1.65), в результате он является донором заряда для атомов олова, электроотрицательность которых 1.96. Электроотрицательность атома меди существенно больше (1.90) и близка к электроотрицательность полова, поэтому обмен зарядами между ними слабее. Атом никеля имеет элекроотрицательность 1.91, что меньше, чем у олова, но больше, чем у галлия (1.81), поэтому для заполнения d-оболочки происходит смещение атома никеля от центра кластера, что упрощает обмен зарядами с атомами галлия из внешнего слоя. В результате ближайшие к атому никеля атомы галлия имеют больший положительный заряд, чем остальные.

Наибольшая ширина HOMO-LUMO щели – в двухкомпонентном кластере $Sn_{12}Ga_{20}$, а наименьшая – в кластере $NiSn_{12}Ga_{20}$. Очевидно, это связано с более низкой симметрией кластера $NiSn_{12}Ga_{20}$ из-за смещения атома никеля. Величины HOMO-LUMO щелей в кластерах позволяют рассматривать их как потенциальные наноматериалы оптоэлектроники.

Таким образом, установлено, что правило 108 электронов выполняется для кластеров системы Me-Sn-Ga и, руководствуясь им, могут быть синтезированы трехслойные кластеры с инкапсулированными атомами переходных или благородных металлов, сорт которых значительно влияет на свойства кластера — атомную структуру и ширину HOMO-LUMO щели. Благодаря своей структуре и повышенной стабильности, такие кластеры могут служить элементами для формирования элементарной ячейки нанокристаллов [11].

Для расчетов использованы ресурсы Суперкомпьютерного центра Воронежского государственного университета.

Кластер	Межатомные	Натуральный	Конфигурации валентных	HOMO-
	расстояния, Å	заряд атомов,	оболочек	LUMO,
		эл. ед. заряда		эВ
$Sn_{12}Ga_{20}$	Ga-Ga: 3.47	Ga: +0.36	Ga: 4s ^{1.70} 4p ^{0.90} 5s ^{0.01} 4d ^{0.01} 5p ^{0.02}	2.10
12 20	Sn-Sn: 3.48	Sn: -0.60	Sn: 5s ^{1.52} 5p ^{3.04} 5d ^{0.01} 6p ^{0.03}	
	Ga-Sn: 3.00			
NiSn ₁₂ Ga ₂₀	Ga-Ga: 3.52-3.48	Ni: -0.90	Ni: 4s ^{0.44} 3d ^{9.68} 4p ^{0.75} 5s ^{0.01} 4d ^{0.03}	1.90
12 20	Sn-Sn: 3.28-3.80	Ga: +0.33-+0.39	Ga: 4s ^{1.70} 4p ^{0.93} 5s ^{0.01} 4d ^{0.01} 5p ^{0.02}	
	Ga-Sn: 2.99-3.07	Sn: -0.56	Sn: 5s ^{1.52} 5p ^{3.01} 5d ^{0.01} 6p ^{0.02}	
	Ni-Sn: 2.58-4.91			
$CuSn_{12}Ga_{20}^{-}$	Ga-Ga: 3.48	Cu: +0.06	Cu: 4s ^{0.70} 3d ^{9.97} 4p ^{0.25} 5s ^{0.01} 4d ^{0.01}	2.06
12 20	Sn-Sn: 3.45	Ga: +0.43	Ga: 4s ^{1.71} 4p ^{0.81} 5s ^{0.02} 4d ^{0.01} 5p ^{0.03}	
	Ga-Sn: 3.03	Sn: -0.65	Sn: 5s ^{1.54} 5p ^{3.08} 5d ^{0.01} 6p ^{0.02}	
	Cu-Sn: 3.31			
$ZnSn_{12}Ga_{20}^{2-}$	Ga-Ga: 3.50	Zn: +0.64	Zn: 4s ^{1.09} 3d ^{10.00} 4p ^{0.27}	1.98
12 20	Sn-Sn: 3.51	Ga: +0.49	Ga: 4s ^{1.71} 4p ^{0.76} 5s ^{0.02} 4d ^{0.01} 5p ^{0.03}	
	Ga-Sn: 3.04	Sn: -0.70	Sn: 5s ^{1.56} 5p ^{3.11} 5d ^{0.01} 6p ^{0.02}	
	Zn-Sn: 3.34			

Таблица 1. Основные параметры атомной и электронной структуры кластеров

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Bergeron D. E., Roach P. J., Castleman Jr. A. W., Jones N. O., Khanna S. N., Al Cluster Superatoms as Halogens in Polyhalides and as Alkaline Earths in Iodide Salts // Science, 2005, vol. 307. № 5707. P. 231-235.
- Shibuta M., Ohta T., Nakaya M., Tsunoyama H., Eguchi T., Nakajima A., Chemical Characterization of an Alkali-Like Superatom Consisting of a Ta-Encapsulating Si₁₆ Cage // J. Am. Chem. Soc., 2015, vol. 137. № 44. P. 14015-14018.
- 3. Tsunoyama H., Shibuta M., Nakaya M., Eguchi T., Nakajima A., Synthesis and Characterization of Metal-Encapsulating Si₁₆ Cage Superatoms // Acc. Chem. Res., 2018. vol. 51. № 8. P. 1735–1745.
- Torres, M. B., Fernández, E. M., Balbás, L. C., Theoretical study of the structural and electronic properties of aggregates, wires, and bulk phases formed from M@Si₁₆ superatoms (M = Sc⁻, Ti, V⁺) // Iternational Journal of Quantum Chemistry, 2011. vol 111. P. 444-462.
- Xuan Chen, Kaiming Deng, Yuzhen Liu, Chunmei Tang, Yongbo Yuan, Weishi Tan, Xin Wang, The geometric, optical, and magnetic properties of the endohedral stannaspherenes M@Sn₁₂ (M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni) // J. Chem. Phys., 2008. vol. 129. P. 094301-1 - 094301-5.
- Furuse S., Koyasu K., Atobe J., Nakajima A., Experimental and theoretical characterization of MSi₁₆⁻, MGe₁₆⁻, MSn¹⁶⁻, and MPb₁₆⁻ (M=Ti, Zr, and Hf): The role of cage aromaticity // J. Chem. Phys., 2008. vol. 129. P. 064311-1 - 064311-6.
- King R. B., Zhao J., The Isolable Matryoshka Nesting Doll Icosahedral Cluster [As@Ni₁₂@As₂₀]³⁻ as a «superatom»: Analogy with the Jellium Cluster Al₁₃⁻ Generated in the Gas Phase by Laser Vaporization // Chem. Commun., 2006. P. 4204-4205.
- 8. Moses M. J., Fettinger J. C., Eichhorn B. W., Interpenetrating As₂₀ Fullerene and Ni₁₂ Icosahedra in the Onion-Skin [As@Ni₁₂@ As₂₀]³⁻ Ion // Science, 2003. vol. 300. P. 778-780.
- 9. Zhao, J.; Xie, R. Density Functional Study of Onion-Skin-like [As@Ni₁₂@ As₂₀]³⁻ and [Sb@Pd₁₂Sb₂₀]³⁻ Cluster Ions // Chem. Phys. Lett., 2004. vol. 396. P. 161-166.

- Rauhalahti M., Muñ oz Castro, A., Interaction in Multilayer Clusters: A Theoretical Survey of [Sn@Cu₁₂@Sn₂₀]¹²⁻, a Three-Layer Matryoshka-like Intermetalloid // RSC Adv., 2015. vol. 5. P. 18782-18787.
- Stegmaier S., Faessler T. F., A Bronze Matryoshka: The Discrete Intermetalloid Cluster [Sn@Cu₁₂@Sn₁₂]¹²⁻ in the Ternary Phases A₁₂Cu₁₂Sn₂₁ (A = Na, K) // J. Am. Chem. Soc., 2011. vol. 133. P. 19758-19768.
- 12. Becke A. D., Density-Functional Thermochemistry. 3. The Role of Exact Exchange // J. Chem. Phys., 1993. vol. 98. P. 5648-5652.
- 13. Lee C., Yang W., Parr R. G., Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density // Phys. Rev. B, 1988. vol. 37. P. 785-789.
- 14. Godbout N., Salahub D. R., Andzelm J., Wimmer E., Optimization of Gaussian-type Basis Sets for Local Spin Density Functional Calculations. Part I. Boron through Neon, Optimization Technique and Validation // Can. J. Chem.. 1992. vol. 70. P. 560-571.
- 15. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2013.

ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОРОШКОВОЙ КОМПОЗИЦИИ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ВОССТАНОВЛЕННЫМ ОКСИДОМ ГРАФЕНА

HYDROTHERMAL SYNTHESIS METHOD OF NANOSTRUCTURED POWDER COMPOSITION OF ZIRCONIA WITH REDUCED GRAPHENE OXIDE

Перетягин Н.Ю.¹, Кузнецова Е.В.¹, Селезнев А.Е.¹, Перетягин П.Ю.¹ Peretyagin N.Y., Kuznetsova E.V., Seleznev A.E., Peretyagin P.Y.

¹Россия, Лаборатория трёхмерного структурно-функционального конструирования ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН», n.peretyagin@stankin.ru

К началу 21 века широкое развитие и применение получили углеродные материалы (углеродные нанотрубки и волокна, графен, фуллерены и пр.) в качестве дополнительной упрочняющей фазы для композитов с полимерной, металлической или керамической матрицей. Одним из наиболее перспективных углеродных материалов является графен, благодаря его высоким значениям модуля упругости (0,5–1 ТПа) и предела прочности (130 ГПа). Добавление графена в керамическую матрицу приводит к значительному повышению механических, трибологических, термических, электрических свойств материала [1 – 5]. В проведенных раннее работах сотрудников Лаборатории искрового плазменного спекания ФГБОУ ВО «МГТУ «СТАНКИН» было установлено, что получение графеносодержащего керамического нанокомпозита с повышенными физикомеханическими свойствами наиболее эффективным образом происходит путем искрового плазменного спекания порошковой смеси, состоящей из керамического нанопорошка с добавлением небольшого количества (~ 0,5 об.%) оксида графена (ОГ), восстановление которого до графена (вОГ) происходит при температуре 1300 °С [6 – 11].

Диоксид циркония (ZrO₂) обладает высокой твердостью, высоким пределом прочности на разрыв, а также коррозиойной стойкостью. Керамика на основе ZrO₂ обычно применяется в производстве режущих инструментов, огнеупорных материалов, биосовместимых материалов и изделий, в аэрокосмической и военной промышленности [12 – 14].

Диоксид циркониевые нанокомпозиты в настоящее время получают при использовании таких методов, как гидролиз, пиролиз, золь/гель метод и др. [15 — 20]. Применение данных методов имеет ряд недостатков, затрудняющих получениенаночастиц ZrO₂ в крупномасштабном производстве: длительное время реакции, побочные продукты, сложность процессов и высокие затраты.

Таким образом, исходя из проведенных исследований в качестве метода получения наноструктурированной порошковой композиции ZrO₂ с вОГ был выбран гидротермальный метод (ГМ), который позволяет получать керамические наночастицы с более точным гранулометрическим сотсавом. Преимуществами данного метода являются: получение наноразмерных зерен с их однородным образованием центров кристаллизации. ГМ — прост и удобен в проведении, а также экономически выгоден. Для проведения ГМ достаточно добавить смесь, состоящую из исходных материалов в автоклав, с последующей его выдержкой в печи [21,22].

Цель данной работы получение гидротермальным методом наноструктурированной порошковой композиции диоксида циркония с восстановленным оксидом графена, имеющей хорошее межфазное соединение между графеновой и диоксид циркониевой фазами.

Получение суспензии ОГ производилось с применением метода Хаммера, более подробное описание которого представлено в ранее проведенных работах [23, 24], с последующей ее ультразвуковой обработкой для получения необходимой концентрации. Создание порошковой композиции производилось с применением ГМ, в котором прекуросарами для исходных материалов служили ОГ и гидрат оксихлорида циркония (ZrOCI₂·8H₂O), для восстановления смеси применяли гидразин-гидрат (N₂H₄·H₂O), который добавлялся к смеси прекурсоров после их ультразвуковой обработки. Полученный таким образом раствор был помещен в автоклав и производилась его выдержка при 180 °C в течение 18 часов, с последующим охлаждением до комнатной температуры. Ионы CI из полученного материала удалялись по следующей схеме: промывка, центрифугирование и пятикратное повторное диспергирование в деионизированной воде. После проведения описанных ранее операций смесь подвергалась сублимационной сушке.

Изучение микроструктуры полученной порошковой композиции производилось с применением сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Распределение частиц изучалось по снимкам полученным при помощи просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ). Фазовый состав композиции изучался на установке Рамана. Исследование распределения частиц по размерам и удельной поверхности проводилось на дифрактометре.

Проведенные исследования подтвердили успешное межфазное соединение однородно распределенных частиц ZrO₂ с поверхностью листов вOГ. ZrO₂ сохранил свою тетрагональную структуру, что положительно влияет на физико-механические свойства. Проведенный гидротермальный метод синтеза наноструктурированной порошковой композиции диоксида циркония с восстановленным оксидом графена позволяет эффективно изготавливать однородный нанокомпозитный порошок, который в дальнейшем можно применять в качестве составляющей фазы для получения нанокомпозитов искровым плазменным спеканием.

Данная работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых № МК-2154.2019.8.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang, D., Zhang, Y., Dubonos, S.V., Grigoriev, I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. 2004. Vol. 306. P. 666-669.
- 2. Zhu Y., Murali S., Cai W., Li X., Suk J.W., Potts J.R., Ruoff R.S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties and applications // Advanced Materials. 2010. Vol. 22. P. 3906-3924.
- 3. Soldano C., Mahmood A., Dujardin E. Production, properties and potential of graphene // Carbon. 2010. Vol. 48. P. 2127-2150.
- 4. Choi W., Lahiri I., Seelaboyina R., Kang Y.S. Synthesis of graphene and its applications: A review // Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences. 2012. Vol. 35. P. 52-71.

- 5. Liu T. Controllable synthesis of graphene and its applications // Advanced Materials. 2010. Vol. 22. P. 3225-3241.
- Перетягин П.Ю., Солис Н.В., Селезнев А.Е. Технологические особенности функционализации оксида графена ультрадисперсными частицами оксида циркония: гидротермальный синтез, микроструктура и свойства // Автоматизация и управление в машиностроении. 2017. №2 (27). С. 3-9.
- 7. Перетягин Н.Ю., Смирнов А., Кузнецова Е.В., Селезнев А.Е., Перетягин П.Ю. Исследование влияния добавления оксида графена на микроструктуру, механические свойства и электропроводность оксидной керамики ZrO2, полученной методом искрового плазменного спекания // Вестник МГТУ «Станкин». 2018. №4 (47). С. 76-80.
- 8. Перетягин Н.Ю., Пристинский Ю.О., Перетягин П.Ю. Влияние температуры искрового плазменного спекания на механические свойсвта боркарбидных композитов, упрочненных графеном // Вестник современных технологий. 2019. №3 (15). С. 31-35.
- 9. Grigoriev S., Peretyagin P., Smirnov A., Solis W., Torrecillas R., Diaz L.A., Fernandez A. Effect of graphene addition on the mechanical and electrical properties of Al2O3-SiCw ceramics // Journal of the European ceramic society. 2017. Vol. 37 (6). P. 2473-2479.
- Fokin P.V., Solis Pinargote N.W., Kuznetsova E.V., Peretyagin P.Y., Smirnov A. Effect of drying methods of alumina powder and graphene oxide mixture on the mechanical and electrical properties of sintered composites fabricated by spark plasma sintering // Inorganic materials: applied research. 2018. Vol. 9 (5). P. 930-936.
- 11. Smirnov A., Peretyagin P., Pinargote N.W.S., Gershman I., Bartolome J.F. Wear behavior of graphenereinforced alumina-silicon carbide whisker nanocomposite // Nanomaterials. 2019. Vol. 9 (2). P. 151.
- 12. Smirnov A., Peretyagin P., Bartolome J.F. Processing and mechanical properties of new hierarchical metal-graphene flakes reinforced ceramic matrix composites // Journal of the European ceramic society. 2019. Vol. 39 (12). P. 3491-3497.
- 13. Григорьев С.Н., Гречишников В.А., Волосова М.А., Исаев А.В., Пивкин П.М., Перетягин П.Ю., Селезнев А.Е. Разработка цельных концевых фрез из режущей керамики для обработки заготовок из труднообрабатываемых материалов // Вестник МГТУ «Станкин». 2018. №4 (47). С. 87-93.
- 14. Маслов А.Р., Пристинский Ю.О., Смирнов А. Характеристики инновационных режущих материалов, полученных методом искрового плазменного спекания // Вестник МГТУ «Станкин». 2017. № 2 (41). С. 52–55.
- 15. Li H., Xie Y., Li K., Huang S., Zhao B., Zheng X. Microstructure and wear behavior of graphene nanosheets-reinforced zirconia coating // Ceramics International. 2014. Vol. 40. P. 12821-12829.
- 16. Heshmatpour, F.; Aghakhanpour, R.B. Synthesis and characterization of nanocrystalline zirconia powder by simple sol-gel method with glucose and fructose as organic additives // Powder Technolody. 2011. Vol. 205. P. 193-200.
- Keskinen H., Moravec P., Smolik J., Levdansky V.V., Mäkelä J.M., Keskinen J. Preparation of ZrO₂ fine particles by CVD process: Thermal decomposition of zirconium tert-butoxide vapor // Journal of Materials Science. 2004. Vol. 39. P. 4923-4929.
- 18. Nimmo W., Hind D., Ali N.J., Hampartsoumian E., Milne S.J. The production of ultrafine zirconium oxide powders by spray pyrolysis // Journal of Materials Science. 2002. Vol. 37. P. 3381-3387.
- 19. Tai C.Y., Hsiao B.Y., Chiu H.Y. Preparation of spherical hydrous-zirconia nanoparticles by low temperature hydrolysis in a reverse microemulsion // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2004. Vol. 237. P. 105-111.

- 20. Dittmar A., Hoang D.L., Martin A. TPR and XPS characterization of chromia-lanthana-zirconia catalyst prepared by impregnation and microwave plasma enhanced chemical vapour deposition methods // Thermochim Acta. 2008. Vol. 470. P. 40-46.
- 21. Piticescu R.R., Monty C., Taloi D., Motoc A., Axinte S. Hydrothermal synthesis of zirconia nanomaterials // Journal of European Ceramic Society. 2001. Vol. 21. P. 2057-2060.
- 22. Sagadevan S., Podder J., Das I. Hydrothermal synthesis of zirconium oxide nanoparticles and its characterization // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2016. Vol. 27. P. 5622-5627.
- 23. Hummers W.S., Jr., Offeman R.E. Preparation of graphitic oxide // Journal of American Chemical Society. 1958. Vol. 80. P. 1339.
- 24. Botas, C., Perez-Mas A.M., Alvarez P., Santamarfa R., Granda M., Blanco C., Menendez R. Optimization of the size and yield of graphene oxide sheets in the exfoliation step // Carbon. 2013. Vol. 63. P. 576-578.

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ОБЪЕМНОЙ ЧАСТИ МАССИВОВ КРЕМНИЕВЫХ НАНОНИТЕЙ СИНХРОТРОННЫМ МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ XANES

XANES SYNCHROTRON SPECTROSCOPIC STUDIES OF THE SURFACE AND BULK OF SILICON NANOWIRE ARRAYS

Пислярук А.К.¹, Паринова Е.В.¹, Коюда Д.А.¹, Сиваков В.², Турищев С.Ю.¹ Pisliaruk A.K., Parinova E.V., Koyuda D.A., Sivakov V., Turishchev S.Yu. ¹Воронежский государственный университет, Воронеж, pisliaruk@phys.vsu.ru ²Лейбниц Институт Фотонных Технологий, Йена, Германия

Массивы нанонитевидного кремния (HK), сформированные методом металл-ассистированного жидкофазного химического травления (MAWCE), являются перспективным наноструктурированным объектом. Эти объекты обладают такими физико-химическими свойствами, как устойчивая интенсивность фотолюминесценции при комнатной температуре, низкий коэффициент отражения, низкая теплопроводность, и др. Перспективными являются и структуры, в которых массивы НК используются для функционализации их чрезвычайно развитой поверхности, которая достигается путем осаждения или покрытия перспективными материалами матрицы нитевидного кремния.

Актуальными вопросами являются исследования атомного и электронного строения экспериментальными рентгеноспектральными методами, дающими прямую информацию о специфике локального атомного окружения и физико-химическом состоянии. Известно, что метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES - X-ray absorption near edge structure) дает информацию о локальной парциальной плотности свободных электронных состояний вблизи дна зоны проводимости. Использование высокоинтенсивного синхротронного излучения установок класса "мегасайенс" является необходимым условием регистрации спектров высокого разрешения, особенно, когда речь идет о наноматериалах, которые, как правило, характеризуются малыми объемами пробы. Наконец, наиболее разрешенными энергетически являются спектры XANES, полученные при возбуждении неглубоких остовных уровней в ультрамягком рентгеновском диапазоне длин волн. Это приводит к чрезвычайной чувствительности к поверхности рентгеновских спектров, например, L₂₃ уровень кремния с диапазоном тонкой структуры вблизи края около 99 - 115 эВ дает информацию о локальном окружении атомов кремния в области, не превышающей 5 нм от поверхности. С другой стороны, исследования наноструктур, таких как НК, требуют понимания специфики атомного и электронного строения в глубине массива нанообъектов, там, где они имеют развитую поверхность, недоступную в целом для диагностических возможностей метода XANES и иных методик, обладающих поверхностной чувствительностью (фото- и Ожеэлектронная спектроскопия, др.).

В работе нами предложен метод, позволяющий получить информацию о физико-химическом состоянии, атомном и электронном строении глубоких слоев. Морфология образцов НК, сформированных в различных режимах, была изучена методом сканирующей электронной микроскопии. Далее для достижения внутренней ("внутри-объемной") части формируемого массива НК поверхностно-чувствительным методом XANES половина площади поверхности каждого образца механически удалялась путем однократного проведения специально подготовленным лезвием в перчаточном шкафу (glove-box) в инертной атмосфере аргона, препятствующей модифицирующему взаимодействию с атмосферным кислородом. Далее механически модифицированные образцы через шлюзовую камеру устанавливались в объем многокамерной системы спектрометра Российскогерманского канала синхротронного накопительного кольца BESSY II (Helmotz-Zentrum-Berlin) без контакта с атмосферой.

Выбранная технология характерна тем, что поверхность образца остается не модифицированной или подверженной химическим или физическим воздействиям. Локальная атомная структура остается неизменной, а согласно последующим исследованиям методом сканирующей электронной микроскопии, большая часть нитей скалывается, и небольшое количество фиксируется на поверхности под углом, вскрывая "боковые" части. Таким образом, предложенная механическая модификация позволяет получить XANES сигнал с объемной части массива НК, включая подложку.

Были получены Si L_{2,3} и OK спектры XANES высокого разрешения с нетронутой и механически модифицированной частей подготовленных проб. Полученные рентгеноспектральные данные показали различные характеристики локального окружения атомов кремния и кислорода в поверхностной и "объемной" части массива HK, наблюдаемые в силу различия в режимах и особенностях процессов, протекающих при формировании массивов. Продемонстрирована применимость предлагаемого способа изучения атомного и электронного строения объемной части наноструктур поверхностно-чувствительными методами.

Благодарности

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №17-72-10287).

СТАБИЛИЗАЦИЯ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА КОМПЛЕКСАМИ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА С В-ЦИКЛОДЕКСТРИНОМ

THE STABILIZATION OF SILVER NANOPARTICLES WITH POLYVINYLPYRROLIDONE AND B-CYCLODEXTRIN COMPLEXES

Плющенко А.В.¹, Боровикова Л.Н.¹, Просвирнина А.П.², Писарев О.А.¹

Plyushchenko A.V., Prosvirnina A.P., Borovikova L.N., Pisarev O.A.

¹ Россия, Институт высокомолекулярных соединений РАН, anutta999@mail.ru

² Россия, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, aprosvirnina95@gmail.com

В настоящее время значительный интерес представляют исследования наноразмерных материалов, в частности наночастиц металлов. Особый интерес вызывают наночастицы серебра (H4 Ag), обладающие значительными антибактериальными, оптическими и электрическими свойствами. Наиболее распространенным методом синтеза H4 Ag является химическое восстановление солей серебра в присутствии стабилизирующего агента, образующего «защитный» слой на поверхности H4 и предотвращающего их агрегацию. Широкое применение в качестве стабилизатора H4 Ag находит поливинилпирролидон (ПВП). Уникальная структура ПВП, сочетающая одновременно гидрофильные и гидрофобные свойства, позволяет ему образовывать комплексы с различными веществами, а также эффективно стабилизировать H4 Ag [1].

Также показано, что эффективным стабилизирующим агентом для НЧ Ад является β-циклодекстрин (β-ЦД) [2, 3]. Вместе с тем, способность β-ЦД «усиливать» антибактериальные свойства НЧ Ад делает его перспективным для использования в медицине [4]. Кроме того, было показано, что β-ЦД способен снижать цитотоксичность НЧ Ад и усиливать их антибактериальные свойства [5].

Однако применение этих стабилизирующих агентов в некоторых случаях является неэффективным. Так, в работе [6] нами впервые было показано, что введение только β-ЦД, либо только ПВП в реакцию синтеза НЧ висмута не обеспечивало их агрегативную стабильность. Использование же ПВП в комбинации с β-ЦД приводило к получению НЧ висмута с унимодальным распределением по размеру и их эффективной стабилизациии.

Можно полагать, что использование ПВП в сочетании с β-ЦД позволит расширить области и условия применения НЧ Ag, а также повысить антибактериальную активность и снизить цитотоксичность НЧ Ag.

Цель данной работы — исследование спектральных и размерных характеристик НЧ Ag, стабилизированных комплексами ПВП+β-ЦД в сравнении с использованием только ПВП.

Синтез НЧ Ад осуществлялся в процессе реакции (1) восстановления азотнокислого серебра (AgNO₃) боргидридом натрия (NaBH₄) с образованием коллоидного Ад в водной среде при 4-х кратном избытке NaBH₄ (относительно эквимолярного), атмосферном давлении и температуре T = 4°C в присутствии стабилизатора: 1) ПВП с молекулярной массой 55000 Да (ПBП₅₅₀₀₀), 2) смеси ПВП₅₅₀₀₀ и β-ЦД.

$$AgNO_3 + NaBH_4 + H_2O = Ag + NaNO_3 + B(OH)_3 + H_2$$
 (1)

В результате синтеза концентрация Ag изменялась в диапазоне от C_{Ag} = 0.1*10⁻³ моль до C_{Ag} = 0.5*10⁻³ моль. В первом случае (H4 Ag/ПВП₅₅₀₀₀) концентрация ПВП в полученной системе составляла 0.5 масс.%, а во втором случае (H4 Ag/ПВП₅₅₀₀₀+β-ЦД) суммарная концентрация смеси ПВП и β-ЦД составляла 0.5 масс.% при соотношении ПВП:β-ЦД = 1:9.

На рисунке 1 представлены оптические спектры поглощения для исследованных систем с C_{Ag} = 0.1*10⁻³ моль и C_{Ag} = 0.2*10⁻³ моль. Для всех образцов наблюдались полосы поверхностного плазмонного резонанса (ППР) в области 414 нм для НЧ Аg/ПВП₅₅₀₀₀ и 394-404 нм для НЧ Аg/ПВП₅₅₀₀₀+β-ЦД (таблица 1), что свидетельствовало об образовании НЧ Ag. Таким образом, введение β-ЦД вместе с ПВП₅₅₀₀₀ в реакционную среду приводило к сдвигу положения ППР НЧ Ag в коротковолновую область, а также к повышению интенсивности полосы ППР на ≈23-25% в сравнении с НЧ Ag/ПВП₅₅₀₀₀.



Рис.1 Спектры поглощения НЧ Ад/ПВП₅₅₀₀₀ (1 – $C_{Ag} = 0.1^{*}10^{3}$ моль; 3 – $C_{Ag} = 0.2^{*}10^{3}$ моль) и НЧ Ад/ПВП₅₅₀₀₀+6-ЦД (2 – $C_{Ag} = 0.1^{*}10^{3}$ моль; 4 – $C_{Ag} = 0.2^{*}10^{3}$ моль)

Как известно, интенсивность, положение и форма пиков ППР зависят от таких свойств, как размеры, форма и структура НЧ, степень их полидисперсности [7, 8]. Можно предположить, что различия этих параметров определяют наблюдаемую разницу в спектрах поглощения коллоидных растворов при одной и той же концентрации Ag.

Согласно данным ДРС, представленным в таблице 1, однозначной зависимости между положением ППР ($\lambda_{ППP}$) и средним гидродинамическим радиусом НЧ Ag (R_h) не наблюдалось. Наименьшими размерами среди исследованных систем обладали НЧ Ag/ПВП₅₅₀₀₀+β-ЦД. Для оценки ширины полосы ППР НЧ Ag и, соответственно, степени их полидисперсности были рассчитаны значения Q-фактора для $C_{Ag} = 0.1^{*}10^{-3}$ и 0.2^{*}10⁻³ моль (таблица 1). Эта величина вычисляется как отношение интенсивности полосы поглощения к ширине на полувысоте. Увеличение полидисперсности приводит к уширению пика [1] и, следовательно, к снижению Q-фактора. Сочетание ПВП₅₅₀₀₀ с β-ЦД приводило к повышению Q-фактора на ≈26-29% в сравнении с использованием только ПВП₅₅₀₀₀ и, следовательно, к снижению степени полидисперсности НЧ Ag.

Таблица 1. Влияние 6-ЦД на спектральные (Аппр и О-фактор) и размерные (Rn) характеристики НЧ Ад/ПВП55000 и НЧ Ад/ПВП55000+6-ЦД

Образец	С _{Ад} *10 ₋₃ , моль	$\lambda_{ ext{nnp}}$, нм	Q*10 ⁻³ , отн.ед/нм	R _h , нм
НЧ Аg/ПВП ₅₅₀₀₀	0.1	414	8.4	103.1
	0.2	414	16.2	65.5
НЧ Аg/ПВП ₅₅₀₀₀ +β-ЦД	0.1	404	10.9	23.9
	0.2	394	20.4	15.2

В диапазоне концентраций Ag C_{Ag} = 0.1—0.5*10⁻³ моль средние значения гидродинамических радиусов HY Ag/ПВП₅₅₀₀₀+β-ЦД были ниже соответствующих значений для HY Ag/ПВП₅₅₀₀₀ на ≈50—77% (рис. 2).



Рис.2. Влияние концентрации Ag на средний гидродинамический радиус (R_h) НЧ Ад/ПВП₅₅₀₀₀ (1) и НЧ Ад/ПВП₅₅₀₀₀+6-ЦД (2)

Таким образом, использование ПВП в сочетании с β-ЦД приводило к повышению интенсивности и сдвигу в коротковолновую область полосы ППР НЧ Ag, снижению степени полидисперсности НЧ Ag, а также уменьшению среднего гидродинамического радиуса НЧ в сравнении с использованием только ПВП₅₅₀₀₀.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Silver nanoparticles synthesis with different concentrations of polyvinylpyrrolidone/ M. Dagmara [et al.] // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. – 2012 – Vol. 7, No. 4. – P. 1527-1534.

- 2. Structural and morphological investigations of β-cyclodextrin-coated silver nanoparticles / P.F. Andrade [et al.] // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 2014. V. 118. P. 289-297.
- 3. Abou-Okeil A. Investigation of silver nanoparticles synthesis using aminated β-cyclodextrin / A. Abou-Okeil, A. Amr, F.A. Abdel-Mohdy // Carbohydrate Polymers. – 2012. – V. 89, Issue 1. – P. 1-6.
- Enhancement of the antibacterial properties of silver nanoparticles using β-cyclodextrin as a capping agent / S. Jaiswal [et al.] // International Journal of Antimicrobial Agents. – 2010. – V. 36, Issue 3. – P. 280-283.
- 5. Dual effects of β-cyclodextrin-stabilised silver nanoparticles: enhanced biofilm inhibition and reduced cytotoxicity / S. Jaiswal [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. V. 26. Article number: 52.
- 6. Тройные комплексы наночастиц висмута с β-циклодекстрином и поливинилпирролидоном / И. В. Полякова [и др.] // Журн. физ. химии. 2019. V. 93, No. 8. Р. 1232-1236.
- Mogensen, K.B. Size-Dependent Shifts of Plasmon Resonance in Silver Nanoparticle Films Using Controlled Dissolution: Monitoring the Onset of Surface Screening Effects / K.B. Mogensen, K. Kneipp // J. Phys. Chem. C. – 2014. – V. 118, № 48. – P. 28075-28083.
- 8. Size Distribution of Silver Nanoparticles: UV-Visible Spectroscopic Assessment / R. Desai [et al.] // Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2012. V. 4, No 1. P. 30-34(5).

КОНЦЕПЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕННОГО ГЕНЕРАТОРА СТРУКТУР ДЛЯ РАСЧЕТОВ МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ

CONCEPT OF DISTRIBUTED STRUCTURE GENERATOR FOR CALCULATIONS BY MOLECULAR DYNAMICS METHOD

Подрыга В.О., Пузырьков Д.В., Поляков С.В. Podryga V.O., Puzyrkov D.V., Polyakov S.V. *Россия, ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, dpuzyrkov@gmail.com*

Текущий этап развития компьютерных технологий и быстрый рост вычислительных мощностей в настоящее время существенно расширили возможности вычислительного эксперимента. Уже сейчас удается проводить детальное многомасштабное моделирование реальных физических процессов, и изучать свойства сложных систем на молекулярном и даже атомарном уровнях, например, методами молекулярной динамики (МД) [1, 2]. Наибольший интерес представляют научные задачи, связанные с исследованием сложных технологических процессов в реальных условиях. Решение таких задач требует использования высокопроизводительных вычислительных систем различного вида, например, GRID-систем и HPC-кластеров.

В данной работе авторы предлагают обратить внимание на начальный этап вычислений на высокопроизводительных системах. На этом этапе происходит проектирование всей расчетной области и создание исходных данных, требуемых для начала симуляции.

Для того, чтобы производить сложные параллельные расчеты на HPC системах методами МД, требуется специальная подготовка исходных данных. В случае молекулярной динамики этими данными является начальное состояние исследуемой системы частиц, учитывающее их индивидуальные свойства и свойства системы в целом. Подготовка таких данных может происходить несколькими способами. Одним из способов является генерация специальной программой файла метаописания данных с последующей их актуализацией на старте расчета. Другим способом является комбинирование ранее рассчитанных микросистем в новую большую исходную структуру. Чем больше результирующая система содержит частиц, тем более весомым получается файл с данными, а его генерация может занимать значительное время. Тот факт, что желаемая микросистема может иметь очень большой размер, ставит перед исследователями проблему параллельной генерации исходных данных на стороне расчетной программы. Учитывая, что расчетные программы в большинстве своем также являются параллельными, то и начальные данные для таких приложений должны иметь распределенную структуру и храниться в различных форматах, которые умеет использовать выбранное параллельное приложение. Кроме того, возникает вопрос о способе проектирования такой системы. В частности, для создания метафайлов требуется специальный редактор, который позволит создавать необходимую геометрическую модель и погружать в нее необходимые конгломераты частиц. Также необходимы программы преобразования метаданных в реальные расчетные структуры. Удобнее всего использовать такой редактор как облачный сервис, вместе с системами управления расчетами и хранения данных. Очевидно, что в виду технического назначения проектируемой программной среды редактор геометрии и метаданных должен строиться на САD (computer-aided design) принципах. Удобнее всего использовать такой редактор как облачный учета и хранения данных.

Также необходимы программы преобразования метаданных, полученных из редактора геометрии в реальные расчетные структуры. Они должны быть универсальными и не зависеть от выбранной программысимулятора. Это означает наличие специальных модулей, задачей которых является преобразование данных специально для выбранного программного пакета.

Очевидно, что все эти приложения должны поддерживать параллельную модель работы и уметь создавать распределенные данные, как того требует метод пространственной декомпозиции.

Наряду с проблемой проектирования геометрии, формирования файлов метаданных и генерации начальных распределений частиц в микросистемах довольно остро стоит проблема повторного использования данных. Ввиду того, что исследуемые микросистемы могут содержать в себе миллиарды частиц и более, их моделирование может занимать очень продолжительное время. Поэтому разумно использовать при исследовании новой микросистемы результаты ранее проведенных расчетов, полученных для систем меньшего размера при сходных физических условиях. Для реализации такой возможности требуется система учета, которая позволит накапливать и использовать в дальнейшем базу данных исследованных микросистем.

Указанная выше система учета должна быть автономным модулем, который в перспективе превратится в базу данных молекулярно-динамических расчетов (БДМР), содержащую данные о свойствах различных материалов. Для удобства пользования таким модулем требуется его тесная интеграция с общей расчетной средой. Данная интеграция позволит пополнять БДМР новыми результатами расчетов различных микросистем, а также файлами метаданных, созданными в редакторе геометрии. При этом также будут обеспечены просмотр и визуализация всех компонент БДМР, в том числе, файлов метаданных, заданных этими файлами микросистем, их геометрии, а также результатов моделирования.

Если принять во внимание необходимость создания файлов метаданных, расчетной геометрии и ее наполнения на основе заранее рассчитанных распределенных данных, то возникает проблема доступа к различным файловым хранилищам, содержащим части БДМР. Части, из которых можно будет собрать требуемую микросистему, могут иметь размер данных вплоть до десятков гигабайт и распределенную файловую структуру, что накладывает свои особенности на алгоритмы работы с такими данными.

1. Концепция и прототип облачного сервиса

В данной работе представляется концепция и упрощенный прототип облачного сервиса KIAM MoISDAG (Molecular Structure Designer and Generator), который в перспективе позволит решить, поставленные выше проблемы, а именно, графическое проектирование микроструктур и метаданных для последующих МДвычислений, учет и хранение уже исследованных микроструктур и их свойств, а также параллельную генерацию новых микроструктур и исходных данных для различных МД-симуляторов. Термин "облачный" в данном контексте понимается как многопользовательский web-сервис, который также должен предоставлять пользователям единую точку доступа как к БДРМ, так и к доступным вычислительным ресурсам, поддерживающим процесс моделирования.

Основная задача облачного сервиса KIAM MoISDAG состоит в предоставлении пользователю интерфейса для генерации метаописания микросистемы произвольных объема и структуры, а затем на основе созданного метаописания развертывания исходных данных для проведения МД-расчетов на выбранной вычислительной системе. В качестве МД-симуляторов пока предполагается использовать модули молекулярной динамики программного комплекса GIMM_NANO, разработанные в ИПМ им. М.В. Келдыша РАН, а также пакет молекулярного моделирования LAMMPS.

Архитектура облачного сервиса KIAM MoISDAG имеет следующие особенности. Основными компонентами сервиса являются графический редактор геометрии расчетной области и метаданных микроструктур, база данных микроструктур и их свойств, набор различных параллельных генераторов для создания молекулярных или им подобных микроструктур (распределения частиц и их характеристик в фазовом пространстве), а также модули доступа к различным файловым хранилищам.

На Рис. 1 представлена схема проектируемого облачного сервиса в общем виде. Опишем отдельные элементы этой схемы. Стрелками показаны направления вызовов и опросов API зависимых сервисов.



Рис.1 Общая структура облачного сервиса.

Графический конструктор геометрии представляет собой CAD-like web-приложение, с использованием WebGL (Web-based Graphics Library) для отрисовки трехмерной расчетной области. В его функции входит, прежде всего, построение геометрической модели проектируемой микросистемы. Для этого предлагается использовать иерархический подход, основанный на манипуляциях геометрическими примитивами. Основной операцией в данном случае является задание правил генерации расположения частиц разных сортов как внутри отдельных графических примитивов, так и в областях пересечения этих примитивов друг с другом, а также с общей расчетной областью. На основе такого подхода возможно создать любую геометрическую форму.

С помощью конструктора пользователь сможет самостоятельно:

- выбрать необходимые ему и изначально независимые друг от друга геометрические объекты и скомпоновать из них общую расчетную геометрию;

- определить способы заполнения и типы составляющих выбранные геометрические объекты систем частиц (которые будут генерироваться в параллельном режиме при развертывании метаданных на старте МД-расчета);

- определить правила сопряжения одних геометрических объектов с другими;

- сохранить созданную расчетную геометрию в файл метаданных.

2. Пример применения облачного сервиса

К настоящему моменту реализован упрощенный прототип облачного сервиса KIAM MoISDAG. Для лучшего представления о его возможностях рассмотрим конкретный пример его применения.

В качестве такого примера рассмотрим задачу проектирования микросистемы "микроканал квадратного сечения", состоящей из бруска никеля с заполненной азотом областью квадратного сечения посередине. Продольное и поперечное сечения проектируемой расчетной области такой системы показаны на Рис. 2.



Рис.2 Продольное (слева) и поперечное (справа) сечения проектируемой расчетной области типа "микроканал квадратного сечения"; цифры 1-4 соответствуют никелевым микросистемам, цифра 5 - микросистеме, содержащей азот.

В рассматриваемом примере для генерации начальных данных МД-расчета потребуются четыре примитива типа "параллелепипед", содержащие кристаллы никеля, и один примитив также типа "параллелепипед", содержащий молекулы азота. Все эти геометрические объекты независимы на этапе заполнения веществом, но становятся зависимыми друг от друга на этапе сопряжения, когда на границах или в зонах перекрытия удаляются лишние частицы.

Каждому из примитивов потребуется задать правила заполнения. Эти правила включают в себя всю необходимую информацию по размерам, типу решетки вещества (или типа распределения частиц в пространстве), свойствам и особенностям. Например, для примитивов с никелем при нормальных условиях задается соответствующая ГЦК решетка с ребром элементарной ячейки, соответствующей условиям отсутствия избыточного давления. Для примитива с азотом при нормальных условиях задается равномерное распределение молекул по объему, соответствующее плотности газа. При этом распределения скоростей частиц никеля и азота берутся в соответствии с распределением Максвелла для заданной общей температуры микросистемы, причем импульс всей системы должен быть нулевым.

На этапе проектирования редактор рассчитывает реальные размеры, связанные с ребром решетки или расположением частиц в материале, и позволяет скорректировать проектируемую микросистему таким образом, чтобы модельная геометрия не противоречила заданным физическим условиям.

Для рассмотренной микросистемы типа "микроканал квадратного сечения" правила заполнения в упрощенном варианте будут следующие:

Параллелепипеды 1-4: параллельно заполнить кристаллами никеля с ребром гранецентрированной кубической решетки, соответствующим заданной температуре.

Параллелепипед 5: параллельно и равномерно заполнить молекулами азота в количестве, соответствующем заданной температуре и давлению.

После заполнения веществом каждого геометрического объекта выполняются правила фильтрации внутри и на границах всей расчетной области. Для рассмотренной микросистемы это означает удаление частиц, налегающих друг на друга. В частности, на интерфейсах геометрических объектов удаляются лишние кристаллы и атомы никеля, а в некоторых местах молекулы азота.

Если рассмотреть более сложную микросистему, например, "микроканал с круговым внутренним сечением" (см. Рис. 3), то на последнем этапе задания микросистемы понадобятся более сложные манипуляции (иерархия правил заполнения и удаления частей примитивов), которые, тем не менее, возможно производить в параллельном режиме.



Рис.3 Поперечное сечение проектируемой расчетной области типа "микроканал с круговым внутренним сечением", этапы заполнения.

Отметим далее, что на этапе проектирования геометрии расчетной области никаких реальных процедур генерации и заполнения области частицами не происходит (данные процедуры инициируются на старте МДвычислений). После того, как пользователь завершил редактирование структуры, на выходе у редактора получается текстовый удобный для чтения человеком файл в формате yaml, который и называется метафайлом. Данный файл содержит метаописание спроектированной микросистемы, включая все необходимые для ее генерации и расчета свойства и параметры. Этими параметрами являются данные геометрических объектов, имена и параметры материалов, ссылки на процедуры обработки данных на разных этапах моделирования. Используя этот файл, система управления генераторами комплекса КІАМ MoISDAG инициирует процесс создания реальных данных на стороне вычислительной программы. Это может быть как компьютер пользователя, так и различные суперкомпьютеры и кластеры, к которым пользователь имеет доступ. Таким образом, система управления генераторами комплекса КІАМ MoISDAG инициирует процесс создания генерации начальных.

Для создания сценария генерации используется специальный модуль сервиса. Его задачей является подготовка полного комплекта данных, необходимых для правильного создания микросистемы на стороне вычислительного узла. На выходе у этого модуля получается архив со скриптовым файлом сценария и данными, которые невозможно получить с вычислительного узла.

Этими данными являются программы-генераторы структуры вещества, используемые в данном сценарии, ссылки на бинарные файлы описания веществ, либо сами файлы, если таковые невозможно загрузить со стороны вычислительной программы
При обработке метафайла с описанием микроструктуры препроцессором создается древовидный сценарий генерации. Каждая ветвь дерева представляет собой генерацию независимых объектов микросистемы. Внутри нее последовательно выполняется каждая операция в узлах ветви. Корнем дерева всегда является операция фильтра частиц в общей расчетной области. Это означает, что сначала все заданные области заполняются соответствующими материалами независимо, а затем в каждом из них убираются ненужные частицы. Преимуществом такого подхода является то, что все заполнения областей можно производить параллельно, затем объединить систему и в параллельном режиме выполнить каждое правило по удалению частиц. Также он позволяет наглядно понять возможности "поблочной" параллелизации генерации геометрии.

Помимо приложения для проектирования микросистем также требуется наличие базы данных (БДРМ), хранящей в себе свойства, параметры и структуры уже когда-либо рассчитанных микросистем. Основное предназначение такой базы данных - уменьшение времени, требующегося на генерацию и расчет типовых геометрий и микросистем. Например, для задачи приведения к термодинамическому равновесию микросистемы "микроканал с квадратным или круговым внутренним сечением" из никеля и азота, в качестве начальных данных можно использовать уже приведенные к термодинамическому равновесию элементы этой микросистемы по отдельности. Такой подход помогает существенно сократить время, требующееся для моделирования, особенно если данная система имеет большой размер.

В представляемом прототипе облачного сервиса на нижнем уровне используется реляционная база данных PostgreSQL, с помощью которой накапливаются данные о геометрических формах и свойствах различных микросистем. Реализованная таким образом БДМР объединяет различные файловые хранилища. В качестве основных элементов хранения в них выступают файлы геометрии (служащие каркасами для микроструктур) и метафайлы описания рассчитанных микроструктур в текстовом и бинарном форматах, в общем случае состоящие из нескольких независимо хранящихся частей. Пополнение БДМР производится пользовательскими расчетами, выполненными с помощью развиваемого сервиса.

САD-приложение также имеет доступ к БДМР и позволяет пользователям выбирать подходящий материал из имеющихся в ней на данный момент. В текущей версии сервиса доступны следующие материалы: алюминий, никель и медь в качестве твердых образований, а также газы азот и водород.

Диспетчером задач в программном комплексе KIAM MoISDAG является отдельный сервис, предоставляющий пользовательский API для генерации сценариев и управлением ими на стороне расчетной программы. Он взаимодействует с системой управления задачами KIAM Job_Control [3-7] и инкапсулирует в себе логику многопользовательской работы с системой.

Фактически, он создает прослойку между пользователем и системой управления заданиями, позволяя по упрощенной схеме взаимодействовать с системой генерации сценариев.

Клиентом к данному сервису выступает базовое для всего комплекса web-приложение, которое позволяет указывать необходимые вычислительные ресурсы из списка, предоставленного системой управления задачами, и запускать на генерацию и моделирование выбранные задачи.

Основное предназначение этого сервиса - создание файла описания работы для KIAM Job_Control, загрузка задания в эту систему и отслеживание результатов его выполнения через доступный программный интерфейс.

На примере той же микросистемы азот-никель покажем типовой порядок действий пользователя облачного сервиса для расчета сложных геометрий:

- создание кубического примитива небольшого размера для расчета равновесного состояния никеля при необходимых физических условиях;
- 2. генерирование атомистических данных для выбранной кубической геометрии;
- 3. запуск расчета термодинамического равновесия никеля;

- 4. регистрация результата в системе;
- 5. повторение пунктов 1-4 для азота;
- 6. составление сложной микросистемы методом композиции результатов проведенных расчетов и сохранение файла метаданных в БДМР для последующего вычислительного эксперимента.

Для фактической генерации большой микросистемы на основе метафайла, полученного от CAD-сервиса, используется набор параллельных приложений. Из соображений расширяемости системы, для генерации кристаллических решеток и других атомистических данных (координаты, начальные скорости частиц и др.) был выбран подход на основе микро-приложений. На основе этих микро-приложений строится специальный конвейер, где каждый блок геометрических элементов обрабатывается отдельным приложением — ступенью конвейера, соответствующей типу элементов. Например, для металла в твердом состоянии вызывается блок генерации кристаллических решеток, а для газа вызывается генератор псевдослучайных чисел, реализующий равномерное пространственное распределение молекул по заданному объему.

На выходе каждого микро-приложения получается бинарный файл с описанием сгенерированной микросистемы, располагающейся в соответствующей геометрической области. Полученные бинарные файлы микросистем обрабатываются другими микро-приложениями, задача которых состоит в объединении всех микросистем в единое целое с учетом соответствующих правил фильтрации.

В случае микросистемы типа "цилиндрический микроканал" запускается пять параллельных процессов генерации: по одному на конкретный геометрический примитив, как показано на Рис. 3. После завершения работы всех генераторов будет запущен процесс, который объединит все области, применит необходимые правила фильтрации и создаст в итоге распределенную структуру файлов для дальнейших расчетов. Одновременно с этим будут созданы инициализационные файлы для выбранного расчетного приложения. После генерации начальных данных для будущего МД-расчета все созданные файлы помещаются в БДМР и распределяются по файловым хранилищам, включая локальное.

Для управления всеми расчетами используется разработанная ранее система KIAM Job_Control [3-7], которая позволяет запускать различные пользовательские задачи на доступных исследователю вычислителях. Сервис KIAM MoISDAG интегрирован с этой системой, что позволяет ему запускать задачи генерации и расчета прямо из графического редактора.

Для просмотра результатов работы сервиса и результатов расчетов используется программа распределенной визуализации Flow_and_Particles_View [7].

Заключение

В работе представлена концепция и прототип облачного сервиса KIAM MoISDAG, предназначенного для проектирования в графическом режиме микросистем большого объема. Целью создания таких микросистем является детальное молекулярно-динамическое исследование процессов их эволюции и проявляемых при этом свойств. Процесс проектирования в рамках облачного сервиса предполагает как создание (генерацию) микросистем на основе новых данных, так и их компоновку на основе ранее сгенерированных и исследованных микроструктур. Основной задачей сервиса является предоставление пользователю интерфейса для генерации метаописания масштабной микросистемы, а затем подготовку исходных данных для ее численного анализа с помощью различных МД-симуляторов, например, таких как МД-модуль GIMM_NANO или пакет LAMMPS. Разрабатываемый сервис в перспективе будет содержать большое множество генераторов микроструктур и программ заполнения областей сложной формы частицами различных типов, а также программ объединения заранее посчитанных данных из различных источников. Отдельные элементы сервиса уже реализованы и подтвердили эффективность общей концепции сервиса.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты №№ 18-37-20062-мол а вед, 20-07-00790-а).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Rapaport D.C. The art of molecular dynamics simulation. Cambridge: Cambridge University Press, 2004.
- 2. Haile J.M. Molecular dynamics simulations. Elementary Methods. NY: John Wiley & Sons Inc., 1992.
- Puzyrkov D., Podryga V., Polyakov S., Iakobovskii M. KIAM_JOB_CONTROL task management environment and its application to cloud and GRID computing // Selected Papers of the 7th International Conference Distributed Computing and Grid-technologies in Science and Education (GRID 2016), ed. by V. Korenkov, T. Zaikina, F. Nechaevskiy, July 4-9, 2016, Dubna, Russia. CEUR Workshop Proceedings, 2017. Vol-1787. P.416-422.
- 4. Пузырьков Д.В., Подрыга В.О., Поляков С.В. Распределенная обработка данных в задачах моделирования термодинамического равновесия в микросистемах газ-металл методами молекулярной динамики // Вестник УГАТУ, 2016, том 20. № 1 (71). С.175-186.
- 5. Puzyrkov D.V., Podryga V.O., Polyakov S.V. Parallel processing and visualization for results of molecular simulations problems // Proceedings of the Institute for System Programming, 2016, vol. 28. № 2. P.221-242.
- 6. Puzyrkov D., Polyakov S., Podryga V. Visualization for molecular dynamics simulation of gas and metal surface interaction // EPJ Web of Conferences, 2016, vol. 108. Paper 02037 (6 p.).
- 7. Поляков С.В., Выродов А.В., Пузырьков Д.В., Якобовский М.В. Облачный сервис для решения многомасштабных задач нанотехнологии на суперкомпьютерных системах // Труды Института системного программирования РАН, 2015, том 27. № 6. С.409-420.

ГИПЕРТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАГНИТНЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТОВ ОБМЕННО-СВЯЗАННЫХ СТРУКТУР

MAGNETIC HYPERTHERMIA CHARACTERISTICS OF FERRITE BASED MAGNETIC EXCHANGE-COUPLED NANOSYSTEM

Положенцев О.Е.¹, Брылева М.А.²

Polozhentsev O.E., Bryleva M.A.

¹ Россия, Южный федеральный университет, oepolozhentsev@sfedu.ru

² Россия, Донской государственный технический университет, marina-evsukova@mail.ru

Одним из перспективных способов терапии злокачественных опухолей является метод локальной магнитной гипертермии с использованием магнитных наночастиц вследствие ее избирательного теплового воздействия на локальную область ткани и хорошей совместимости с традиционными методами лечения злокачественных новообразований. Метод локальной магнитной гипертермии заключается в адресной доставке магнитных наночастиц (далее МНЧ) в ткань-мишень (злокачественная опухоль) и их локальном нагреве в области распределения под действием внешнего переменного магнитного поля (далее ПМП) [1]. Ткань-мишень, подвергаясь воздействию высоких температур, либо непосредственно разрушается (термическая абляция с температурой выше 47°С), либо становится более восприимчивыми к другим методам лечения (термическая активация в температурных диапазонах 41-45°С) [2].

Характеристики нагрева МНЧ могут быть улучшены при использовании сложных композиции наноматериалов, такие как структуры типа ядро-оболочка, янус частицы, гантелевидные системы, смешанные твердые растворы различных фаз. Например, обменно-связные наномагниты (англ. Exchange spring nanomagnets)

состоят из магнитотвердых и магнитомягких фаз, которые могут взаимодействовать магнитной обменной связью, чтобы сочетать лучшие свойства каждого типа магнитного материала [3]. Магнитотвердая составляющая обеспечивает высокое коэрцитивное поле, в то время как компонент магнитомягкой фазы способствует увеличению намагниченности насыщения для связанной системы. При приложении внешнего магнитного поля возникает переплетенная (twisted) магнитная структура, когда магнитный момент мягкой фазы переориентируется в направлении внешнего поля, оставаясь прижатым к границе жесткой магнитной фазы. Удаление магнитного поля размагничивает мягкую фазу и заставляет ее намагничиваться снова перестраиваться с твердой магнитной фазой; это явление называют процессом обменного связывания. За последние годы наблюдается значительное улучшение эффективности нагрева обменно-связных наномагнитов, состоящих из сферических структур типа ядро@оболочка CoFe₂O₄@MnFe₂O₄ (2280 Вт/г) размеров 15 нм, по сравнению с однокомпонентными сферическими НЧ размеров 9 нм (CoFe₂O₄) (443 Вт/г) и НЧ MnFe₂O₄ размеров 15 нм (411 Вт/г). Кроме того, магнетизм и анизотропия обменно-связных наномагнитов может быть настроен путем объединения различных типов магнитотвердых и магнитомягких шпинелевых ферритов структуры ядро@оболочка $CoFe_2O_4@Fe_3O_4$ $Fe_{3}O_{4}@CoFe_{2}O_{4}$ $CoFe_2O_4@MnFe_2O_4$ MnFe₂O₄@CoFe₂O₄ И (Zn_{0.4}Co_{0.6})Fe₂O₄@(Zn_{0.4}Mn_{0.6})Fe₂O₄ с очень высокой эффективностью нагрева от 1120 до 3886 Вт/г, которые на порядок выше, чем однокомпонентные НЧ Fe₃O₄, MnFe₂O₄ и CoFe₂O₄ (339-443 Bt/r) [1].

Целью работы является исследование влияния обменно-связанных структур магнитных наночастиц на их гипертермические характеристики. Объектами исследования являлись наночастицы, состоящих из сферических структур типа ядро@оболочка CoFe₂O₄@MnFe₂O₄, Fe₃O₄@MnFe₂O₄. Наночастицы обменно-связанных структур были получены с помощью сольвотермального синтеза. Исследовались физико-химические и гипертермические характеристики наночастиц обменно-связанных структур.

Для получения магнитных наночастиц обменно-связанных структур типа ядро@оболочка использовался двухэтапный сольвотермальный метод синтеза в химическом реакторе. Сначала получали с помощью сольвотермального метода наночастицы ядра, на втором этапе полученные наночастицы покрывали оболочкой другой магнитной фазы. Высушенный порошок черного цвета использовался для анализа кристаллической структуры (XRD), размеров и формы наночастиц (TEM, XRD), химического состава (XRF), магнитных (VSM) характеристик. Коллоидный водный раствор наночастиц в концетрации 1 мг/мл использовался для определения гидродинамического радиуса наночастиц и диапазона распределения по размерам (DLS). Для измерения гипертермических характеристик полученных наночастиц использовался коллоидный водный раствор наночастиц в концетрации 15 мг/мл.

С помощью сольвотермального синтеза были получены наночастицы обменно-связанных структур типа ядро@оболочка CoFe₂O₄@MnFe₂O₄, Fe₃O₄@MnFe₂O₄. С помощью рентгеновской дифракции (XRD) была определена структура и размеры кристаллитов синтезированных магнитных наночастиц обменно-связанных структур типа ядро@оболочка CoFe₂O₄@MnFe₂O₄, Fe₃O₄@MnFe₂O₄. На рисунке 1 представлены рентгенограммы синтезированных образцов магнитных наночастиц. По данным рентгеновской дифракции наночастицы имеют структуру магнетита, что соответствует ферритовым фазам, составляющих структур типа ядро@оболочка S1 - CoFe₂O₄@MnFe₂O₄.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 1 Рентгенограммы синтезированных образцов магнитных наночастиц обменно-связанных структур типа ядро@оболочка: S1 - CoFe₂O₄@MnFe₂O₄, S2 - Fe₃O₄@MnFe₂O₄.

На рисунке 2 представлены фотографии электронного микроскопа синтезированных образцов магнитных наночастиц разной морфологии. В таблице 1 представлены средние размеры наночастиц по данным TEM.



Рис. 2 ТЕМ фотографии электронного микроскопа синтезированных образцов магнитных наночастиц магнетита A и магнитных наночастиц обменно-связанных структур типа ядро@оболочка: S1 - CoFe₂O₄@MnFe₂O₄, S2 - Fe₃O₄@MnFe₂O₄.

На рисунок 3 представлены магнитные петли гистерезиса синтезированных образцов. По этим данным были определены параметры намагниченности насыщения M_s и коэрцитивной силы H_c. Результаты представлены в таблице 2.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 3 Магнитные петли гистерезиса синтезированных образцов магнитных наночастиц магнетита A и магнитных наночастиц обменно-связанных структур типа ядро@оболочка: S1 - CoFe₂O₄@MnFe₂O₄, S2 - Fe₃O₄@MnFe₂O₄. Определение параметров намагниченности насыщения M_S и коэрцитивной силы H_c.

Калориметрические исследования водных растворов синтезированных наночастиц проводились с использованием концентраций 15 мг/мл при воздействии ПМП с амплитудой 20 мТл и частоте 218.9 кГц. Начальная температура в камере для образцов составляла 25°С и поддерживалась с использованием термостата в течение всего эксперимента. После воздействия ПМП (20 мТл, 218,9 кГц), базовая температура (Т_{шум}) водных раствора без НЧ достигала 27°С в течение 20 минут.

На рисунке 4 представлены зависимости температуры нагрева от времени приложения ПМП (20 мТл, 218.9 кГц) в течение 20 минут, из которой были рассчитаны характеристики магнитной гипертермии (максимальная температура нагрева, скорость нагрева, SAR, ILP). Рассчитанные характеристики представлены в таблице 2.



Рис. 4 Зависимость температуры нагрева водного раствора наночастиц магнетита A и магнитных наночастиц обменносвязанных структур типа ядро@оболочка: S1 - CoFe₂O₄@MnFe₂O₄, S2 - Fe₃O₄@MnFe₂O₄ от времени приложения переменного магнитного поля (218 кГц, 20 мТл).

Образец	Химический состав, структура	Морфология наночастиц	Размер наночастиц	Размер наночастиц по	Гидродинамический радиус наночастиц по
			по XRD, нм	ТЕМ, нм	DLS, HM
А	Fe ₃ O ₄	Сферическая	18,5	19,0	113,9 ± 57,4
S1	CoFe ₂ O ₄ @MnFe ₂ O ₄	Сферическая	43,5	50 ± 15	101 ± 78,6
S2	Fe ₃ O ₄ @MnFe ₂ O ₄	Сферическая	56,5	60 ± 15	304 ± 263

Таблица 1. Результаты анализа XRD профилей и ТЕМ фотографий магнитных наночастиц обменно-связанных структур типа ядро@оболочка

Таблица 2. Магнитные и гипертермические характеристики магнитных наночастиц обменно-связанных структур типа ядро@оболочка

Образец	Намагниченность насыщения, emu/g	Коэрцитивная сила, Ое	SAR, W/g	ILP, nHm²/kg
Fe ₃ O ₄	52,5	7,2	15,25	0,175
S1	105,3	48,7	22,17	0,254
S2	83,4	52,5	18,35	0,21

В данной работе были синтезированы магнитные наночастицы обменно-связанных структур типа ядро@оболочка: CoFe₂O₄@MnFe₂O₄, Fe₃O₄@MnFe₂O₄ с использованием сольвотермального синтеза в два этапа. Определены физико-химические характеристики магнитных наночастиц (структура, морфология наночастиц, размеры магнитного ядра, гидродинамические размеры, распределение по размерам), магнитные (намагниченность насыщения M_S и коэрцитивная сила H_c) и гипертермические (SAR, ILP) характеристики. Сложная композиция магнитных наночастиц, состоящая из обменно-связанных структур типа ядро@оболочка значительно влияет на гипертермические характеристики наночастиц. *Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-32-01029 мол_а.*

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Noh S.H., Moona S.H., Shina T.H., Lima Y., Cheon J., Recent advances of magneto-thermal capabilities of nanoparticles: From design principles to biomedical applications, Nano Today 13 (2017) 61–76.
- 2. Abenojar E.C., Wickramasinghe S., Bas-Concepcion J., Samia A.C.S., Structural effects on the magnetic hyperthermia properties of iron oxide nanoparticles, Progress in Natural Science: Materials International 26 (2016) 440–448.
- 3. Blanco-Andujar C., Teran F.J., Ortega D., Current Outlook and Perspectives on Nanoparticle-Mediated Magnetic Hyperthermia, Chapter of the book Iron Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications, 2018.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН В ПРОЦЕССЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ RESEARCH OF THE FORMATION AND GROWTH OF CARBON NANOFIBERS IN THE PROCESS OF CATALYTIC DECOMPOSITION OF LIGHT CARBON HYDROCARBONS

Попов М.В.^{1,2,3}, Максимов В.В.¹, Баннов А.Г.³ Ророу М.V., Maximov V.V., Bannov A.G.

¹ Россия, Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, popovmaxvik@gmail.com ² Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева ³ Россия, Новосибирский государственный технический университет

Введение

В процессе каталитического разложения легких углеводородов на металлических нанесенных катализаторах образуются углеродные формирования протяженной структуры — углеродные нановолокна (УНВ), параметры которых во многом зависят от характеристик катализатора и условий протекания процесса [1]. Диаметр углеродных нановолокон может варьироваться от одного до сотен нанометров и определяется, в основном, начальным диаметром каталитической частицы. Углеродные нановолокна могут использоваться в качестве карбидообразующего агента для синтеза тугоплавких материалов (TiC, B₄C, Cr₃C₂, VC и тд) [2, 3], могут применяться как катализатор селективного окисления сероводорода в серу. Углеродные нановолокна имеют большие перспективы применения в качестве носителя металлического катализатора, а также сорбционного углеродного материала для газовых сенсоров.

С точки зрения простоты процесса наиболее предпочтительнее синтезировать углеродные нановолокна с помощью процесса каталитического разложения легких углеводородов (природный газ, попутный нефтяной газ, сжиженный природный газ и тд). Данный процесс осуществляется в одну стадию C_nH_m—>CH₄+H₂+C_s, при этом помимо углеродных нановолокон образуется водород, который является полезным продуктом. Процесс каталитического разложения лёгких углеводородов обладает такими преимуществами, как небольшая температура протекания (до 700 °C) и невысокие значения давления (до 10 бар) [4].

Исследования процесса разложения легких углеводородов на нанесенных катализаторах проводятся при температурах в диапазоне 500-800 °C. В качестве носителя катализатора обычно используют Al₂O₃, SiO₂ и т.д. При этом установлено, что температуры, соответствующие максимальному удельному выходу углеродных нановолокон, могут существенно изменяться в зависимости от состава катализатора [5]. Анализ опубликованных данных показывает, что для исследуемого процесса в основном используют никельсодержащие катализаторы различного соотношения Ni:X:носитель, где X — промотирующая добавка, как правило, позволяющая увеличить время жизни никелевого катализатора и влияющая на текстуру и морфологию углеродных нановолокон.

На сегодняшний день представляет большой интерес получать углеродные нановолокна с заданными текстурными характеристиками, т.е. на этапе синтеза варьировать условиями процесса каталитического разложения легких углеводородов, позволяющими получать углеродные нановолокна с необходимыми характеристиками (площадь поверхности, объем пор, средний диаметр пор). Таким исследованиям посвящена эта работа.

Экспериментальные исследования

Исследования процесса каталитического разложения легких углеводородов с целью получеия углеродных нановолокон проводили на установке BTRS In (Autoclave Engineers, США) в трубчатом реакторе.

Исходный углеводородный газ для синтеза УНВ — чистый метан (99.99 %). Условия процесса указаны в таблице 1.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии

Шифр образца УНВ	Давление, (бар)	Температура, (°C)	Исходный углеводород
1H	1	675	CH4
3H	3	675	CH4
5H	5	675	CH ₄

Таблица 1. Условия процесса синтеза УНВ

В качестве катализатора использовали систему состава 82Ni:8Cu:10Al₂O₃(масс.%), приготовленную по методу, описанному в работе [6]. Средний размер активных металлических частиц катализатора составлял 40 нм.

Тексутрные характеристики, такие как общая удельная площадь поверхности (S), удельная площадь поверхности микропор (S_T), удельный объем микропор (V_T), углеродных нановолокон исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью установки NOVA 1000e (Quantachrome, CША). Микроснимки углеродных нановолокон получали на электронном микроскопе Hitachi HT7700.

Результаты и обсуждения

Текстурные характеристики образцов углеродных нановолокон, полученные на Ni-Cu катализаторе, представлены в таблице 2.

Шифр образца УНВ	S, (м²/г)	S _т , (м²/г)	V _т , (см³/г)	V, (м²/г)
1H	130	117	0.005	0.25
3H	145	123	0.010	0.24
5H	166	137	0.014	0.29

Таблица 2. Текстурные характеристики УНВ

При разложении метана увеличение давления до 5 бар приводит к росту общей удельной площади поверхности получаемых углеродных нановолокон со 130 до 166 м²/г, а также увеличению удельного объема микропор с 0.005 до 0.014 см³/г. При этом с повышением давления удельная площадь поверхности микропор увеличивается со 117 до 137 м²/г.

При атмосферном давлении средний диаметр углеродных нановолокон составляет около 65 нм. С увеличением давления до 5 бар средний диаметр углеродных нановолокон уменьшается до 50 нм. Длина УНВ не зависит от давлениям и может достигать нескольких микрон.

При рассмотрении нановолокон определена морфология углеродных частиц. Зависимость морфологии углеродных частиц от давления процесса не выявлена. Большинство углеродных нановолокон представляют собой бамбукообразную морфологию и имеют структуру «вложенные конусы» с перемычками. Для металлической частицы катализатора (см. рисунок 1) угол раскрытия конуса составляет около 30-35°. Внешний диаметр углеродного нановолокна D равен 10 нм, внутренний диаметр полого канала волокна равен меньшему диаметру частицы d, который составляет 5 нм. При этом отмечено, что длина полости углеродного нановолокна равна длине грани металлической частицы *а*.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.1 ПЭМ-изображение образца УНВ и катализатора.

Заключение

В работе установлено, что в процессе каталитического разложения метана при давлениях до 5 бар образуются углеродные нановолокна бамбукообразной морфологии со структурой «вложенные конусы» с перемычками. Определено, что увеличение общей удельной поверхности связано с изменением диаметра углеродных нановолокон. Средний диаметр углеродных нановолокон образца, полученного при 5 бар на 30% меньше, чем диаметр углеродных волокон, полученных при 1 бар, что хорошо согласуется данными текстурного анализа, т. к. площадь удельной поверхность волокон обратно пропорциональна их диаметру.

Работа частично выполнена в рамках Тематического плана НИР НГТУ по проекту FSUN-2020-0008.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Курмашов П.Б., Баннов А.Г., Попов М.В., Казакова А.А., Ухина А.В., Кувшинов Г.Г., Исследование влияния технологических особенностей и параметров приготовления никелевого катализатора путем восстановления нитрата никеля уротропином на эффективность применения катализатора в процессе синтеза нановолокнистого углерода// Журнал прикладной химии, 2018, том 91. № 11. С. 1649-1657.
- 2. Крутский Ю.Л., Тюрин А.Г., Попов М.В., Максимовский Е.А., Нецкина О.В., Синтез высокодисперсного карбида ванадия (VC0,88) с использованием нановолокнистого углерода// Известия высших учебных заведений. Черная металлургия, 2018, том 61. № 4. С. 260-267.
- 3. Крутский Ю.Л., Попов М.В., Черкасова Н.Ю., Квашина Т.С., Синтез высокодисперсного карбида циркония// Журнал прикладной химии, 2018, том 91. № 3. С. 389-396.
- 4. Кувшинов Г.Г., Попов М.В., Тонкодубов С.Е., Кувшинов Д.Г., Влияние давления на эффективность никелевых и никель-медных катализаторов в процессе разложения метана// Журнал прикладной химии, 2016, том 89. № 11. С. 1407-1416.
- 5. Kuvshinov G.G., Mogilnykh Yu.I., Kuvshinov D.G., Yermakov D.Y., Yermakova M.A., Salanov A.N., Rudina N.A., Mechanism of porous filamentous carbon granule formation on catalytic hydrocarbon decomposition// Carbon, 1999. № 37. C. 1239-1246.
- 6. Krivoruchko O.P., Scientific bases for preparation of oxide supports and catalysts via sol-gel methods// Stud. Surf. Sci. Catal., 1998, V. 118. P. 593-600

ЭФФЕКТ ВОЗРАСТАНИЯ МОДУЛЯ ОБЪЕМНОГО СЖАТИЯ ДО 600 ГПА ПРИ УМЕНЬШЕНИИ РАЗМЕРА НАНОАЛМАЗА ДО 2-5 HM EFFECT OF INCREASE OF BULK MODULUS UP TO 600 GPA WITH REDUCING THE SIZE OF NANODIAMONDS TO 2-5 NM

Попов М.Ю., Чуркин В.Д., Хабибрахманов А.И., Сорокин П.Б., Бланк В.Д. Ророv М.Yu., Churkin V.D., Khabibrakhmanov A.I., Sorokin P.B., Blank V.D. *Россия, ФГБНУ ТИСНУМ, mikhail.popov@tisnum.ru*

На основе экспериментальных и теоретических исследований был определен модуль объемного сжатия наноалмаза 2-5 нм, составивший 607 ГПа, который значительно превышает значение для кристалла алмаза с размером больше 25 нм (443 ГПа) и приближается к значениям, характерным для ультратвердого фуллерита (600-1000 ГПа).

Наноалмазы в интервале размеров 2-5 нм характеризуются спектрами комбинационного рассеяния света (КРС), состоящими из 3 полос на 1325 см⁻¹, 1600 см⁻¹ и 1500 см⁻¹ (при лазерном возбуждении 458 нм), последняя смещается на 1630 см⁻¹ при лазерном возбуждении 257 нм (Рис. 2). В отличие от sp²-связанного углерода, относительные интенсивности полос не зависят от длин волн возбуждения 458 нм и 257 нм, а полуширина и интенсивность полосы 1600 см⁻¹ заметно не изменяются по крайней мере до давления 68 ГПа.



Рис. 1. Спектры КРС наноалмаза 2-5 нм при возбуждении 257 и 458 нм. Спектры состоят из пиков на 1325 см¹ (с плечом около 1250 см¹), 1600 см¹ и полосы 1500 см¹, наблюдаемой при 458 нм, которая смещается на 1630 см⁻¹ при 257 нм. Кроме того, в спектрах присутствуют sp²-связанные загрязнения на 1360 см¹ и 1620 см¹ (D и G полосы). Приведены результаты экстраполяции Лоренцианами

Объемный модуль был измерен методом пьезоспектроскопии с использованием камеры с наковальнями из синтетического алмаза с высоким (60%) содержанием изотопа ¹³С. Частота КРС такого алмаза составляет 1306 см⁻¹ и не мешает регистрации пика наноалмаза 2-5 нм на 1325 см⁻¹.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.2. Экспериментальные данные зависимости относительных частот КРС (ω-ω₀)/ω₀ от давления для наноалмазов с ω₀=1325 см¹ (отмеченны треугольниками) и с ω₀=1600 см¹ (отмеченны кружками; эта линия, как показано в [1], не относится к связям sp² [1]). Для сравнения приведена прямая линия, соответствующая относительной частотной зависимости от давления для монокристалла алмаза с ω₀=1333 см¹

Модуль объемного сжатия рассчитан с учетом известного соотношения (1)

$$\gamma_{i} = -\frac{\partial \ln \omega_{i}}{\partial \ln V} = \frac{B_{0}}{\omega_{0}} \frac{\partial \omega_{i}}{\partial P}$$
(1)

Здесь γ_i параметр Грюнайзена квазигармонической моды ω_i (ω₀ - мода при нулевом давлении, *B*₀ - модуль объемного сжатия). Для ковалентных полупроводников VI группы γ≈1 [2] и в частности для алмаза γ=0.96 [3].

Для рассчета использовались зависимости от давления до 68 ГПа (Рис. 2) положения двух полос КРС, как показано нами ранее [1], относящихся к наноалмазу 2-5 нм и расположенных на 1325 см⁻¹ и 1600 см⁻¹ (последняя полоса не относится к sp² связям [1]).

Моделирование наноалмаза 1,2-5,9 нм подтверждает экспериментальные результаты, а также предсказывает повышение объемного модуля упругости при уменьшении размеров наночастиц. Анализ моделируемых структур позволяет предположить возможное объяснение наблюдаемого эффекта за счет увеличения вклада поверхностно сжатых связей при уменьшении размеров наночастиц [1], [4].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Popov M., et al., Raman spectra and bulk modulus of nanodiamond in a size interval of 2-5 nm//Nanoscale Research Letters, 2017, том 12 С. 561 (1-6).
- 2. Weinstein B.A. and R. Zallen, Pressure-Raman Effects in Covalent and Molecular Solids//Light Scattering in Solids, ed. M.Cardona, G. Guntherodt, том IV. 1984, Berlin: Springer. 543.
- 3. Hanfland, M.,et al., Pressure dependence of the first-order Raman mode id diamond//Phys. Rev. B, 1985. том 31 С. 6896-6899.
- 4. Khabibrakhmanov A. and Sorokin P., Carbon at the nanoscale: Ultrastiffness and unambiguous definition of incompressibility//Carbon, 2020 том 160 С. 228-235.

ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ПЕРСПЕКТИВНЫХ СОРБЕНТОВ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО НАНОМАТЕРИАЛА FEATURES OF DEVELOPMENT OF PERSPECTIVE SORBENTS OF A NEW GENERATION BASED ON CARBON NANOMATERIAL

Попова А.А., Шубин И.Н., Зеленин А.Д., Алиев Р.Э., Кучерова А.Е. Popova A.A., Shubin I.N., Zelenin A.D., Aliev R.E., Kuchurova A.E. *Россия, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», alyona.popova.93@list.ru*

Создание инновационных продуктов и технологический прорыв — словосочетания наиболее часто используемые применительно к объектам, находящимся в наноразмерной области. Углеродные наноматериалы (УНМ) различной морфологии и структуры, к которым можно отнести нанотрубки, графен, нанопористый углерод, являются одними из наиболее исследуемых в настоящее время материалов наноиндустрии. Это объясняется, прежде всего тем, что их физико-механические и физико-химические характеристики оказывают непосредственное влияние на конечный продукт. При этом, для целого ряда применений, наилучшие эксплуатационные характеристики достигаются при максимально возможных значениях параметров удельной поверхности и пористости. Эти материалы, с развитой поверхностью и пористостью, нашли широкое применение в различных областях современной промышленности: химической, фармацевтической, радиоэлектронике и т.д. Для большинства областей применений наиболее эффективными являются материалы с высоким удельным объемом микро- и мезопор и удельной поверхностью.[1-3]

Одной из перспективных областей применения нанопористого углеродного материала является возможность его использования в качестве универсального сорбента для очистки воздуха, защиты от летучих химических соединений, а также в качестве аккумулятора низкого давления в системах хранения природных газов в энергетике и на транспорте. Использование различных газов в качестве топлива (в том числе метана и водорода) для бытовых нужд и транспорта имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными видами: низкая себестоимость, повышенная удельная теплота сгорания, экологичность. Но широкое применение газообразных топлив ограничивается рядом проблем, связанных, в первую очередь, с безопасным хранением и транспортировкой. В связи с этим, актуальным является создание альтернативного, более безопасного и менее затратного варианта хранения и транспортировки газообразного топлива. Наиболее перспективными в этом направлении можно считать синтезированные нанопористые углеродные сорбенты, обладающие развитой системой микро- и мезопор и применяемые в технологических процессах, таких как разделение, выделение и концентрирование различных газовых сред. Наиболее востребованными и эффективными будут являться активированные углеродные нанопористые абсорбционные материалы с оптимально развитой поверхностью. Синтезированные углеродные материалы можно классифицировать: по происхождению (из органических веществ, полезных ископаемых или полимерных материалов), по способу активации (физическая, химическая или физико-химическая) и по физическому состоянию (порошки, гранулы или монолиты). [4-12]

Авторами данной работы ставилась задача путем изменения состава и соотношения веществ, подвергаемых карбонизации, а также технологических параметров активации синтезировать высокоэффективный нанопористый углеродный материал, сочетающего высокие удельную поверхность и удельный объем мезо- и микропор.

Разработка нанопористого углеродного материала состоит из несколько этапов. Первый этап включает в себя отработку исходного состава и технологических режимов для синтеза углеродного материала, подбор условий активации, а также выбор связующего, температуры и давления при формовании. На втором этапе предполагается отработка отдельных технологических режимов и параметров, определяющих основные характеристики готового продукта. Третий этап включает отработку аппаратурно-технологического и

диагностического оформления процесса получения универсального высокоэффективного нанопористого углеродного сорбента, позволяющего осуществить переход к опытно-промышленному производству.

В настоящее время получение углеродного материала (первый этап) подразумевает несколько стадий:

- синтез исходного полимера на основе смеси фурфурола, гидрохинона, уротропина и углеродного наноматериала с последующей термической активацией при 700-800° С гидроксидом калия, необходимый для получения нанопористого углеродного материала с максимально возможным удельной поверхностью и объемом пор;

- формование углеродного нанопористого материала с помощью полимерного связующего при ступенчатом изменения давления и температуры прессования в диапазонах от 25 кгс/см² до 1600 кгс/см², от 75 до 190° С, соответственно, для удобства использования и повышения плотности упаковки материала в готовых изделиях (фильтрах и абсорберах) и улучшения его сорбционных характеристик.

Результатом первого этапа исследований является компактированный активированный нанопористый углеродный материал, имеющий следующие параметры удельной поверхности и пористости (измерены по адсорбции азота при 77K с помощью прибора Autosorb-iQ): $S_{BET} = 1870 \text{ m}^2/\text{g}$; $S_{DFT} = 2077 \text{ m}^2/\text{g}$; $V_{DFT} = 0,950 \text{ cm}^3/\text{g}$; $V_{DFT} = 0,854 \text{ cm}^3/\text{g}$; $V_{DR} = 0,822 \text{ cm}^3/\text{g}$; $\rho = 0,54 \text{ г/см}^3$.

Следующим этапом исследований предполагается проведение комплексных исследований полученного нанопористого углеродного материала в качестве сорбента газов, в системах очистки и в качестве веществнакопителей (газовых аккумуляторов). А также отработку вопросов аппаратурно-технологического обеспечения синтеза в условиях опытно-промышленного производства.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Мищенко С.В., Ткачев А.Г. Углеродные наноматериалы: производство свойство применение. М.: Машиностроение, 2008, 320 с.
- 2. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. М.: Машиностроение, 2003, 112 с.
- 3. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены. М.: Университетская книга, 2006, 235 с.
- 4. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1995, 518 с.
- 5. Benaddi H., Bandosz T.J., Jagiello J., Schwarz J.A., Rouzaud J.N., Legras D., Beguin F.. Surface functionality and porosity of activated carbons obtained from chemical activation of wood. Carbon, 2000, vol. 38, pp. 669-674.
- 6. Цивадзе А.Ю., Аксютин О.Е., Ишков А.Г., Меньщиков И.Е., Фомкин А.А., Школин А.В., Хозина Е.В., Грачев В.А. Адсорбционные системы аккумулирования метана на основе углеродных пористых структур. Успехи химии, 2018, т. 87, № 10, с. 950-983.
- 7. Фомкин А.А., Прибылов А.А., Ткачев А.Г., Меметов Н.Р., Мележик А.В., Кучерова А.Е., Шубин И.Н., Пулин А.Л., Школин А.В., Меньщиков И.Е., Жедулов С.А., Мурдмаа К.О., Артамонова С.Д. Влияние структурно-энергетических характеристик микропористой структуры углеродных адсорбентов на адсорбцию водорода. Коллоидный журнал. 2019, т. 81, № 5, с. 660-666.
- Синтез микропористого углерода в системе фурфурол-гидрохинон-уротропин Кучерова А.Е., Меметов Н.Р., Зеленин А.Д., Ткачев А.Г., Мележик А.В., Фомкин А.А., Шубин И.Н. IV Всероссийский научный симпозиум (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 1 – 3 июля 2019 Иваново-Суздаль: Материалы конференции. – ФГБОУ ВО Иван. гос.хим.-технол. ун-т. Иваново. 2019. – С. 90-92.
- 9. Пат. № 2206394 РФ, В01Ј 20/20, С01В 31/12. Способ получения наноструктурированного углеродного материала / Барнаков Ч.Н., Сеит-Аблаева С.К., Козлов А.П., Рокосов Ю.В., Фенелонов В.Б., Пармон В.Н.; Заявл. 26.08.2002; Опубл. 20.06.2003.

- 10. Пат. № 2620404 РФ, С01В 31/08. Способ получения мезопористого углерода / Ткачев А. Г., Мележик А. В., Соломахо Г. В.; Заявл. 26.01.2016; Опубл. 25.05.2017.
- Пат. № 2 625 671 РФ, В01Ј 20/20, С01В 31/14. Блочный нанопористый углеродный материал для аккумулирования природного газа, метана и способ его получения. Фомкин А.А., Цивадзе А. Ю., Аксютин О. Е., Ишков А. Г., Стриженов Е. М., Школин А. В., Меньщиков И. Е., Шевченко А. О.; Заявл. 22.06.2016; Опубл.18.07.2017.
- 12. Kinetic studies on toluene removal from aqueous solutions using carbon nanotubes A Kucherova, I Shubin, A Yermakov, A Gerasimova, N Memetov and A Popova IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 693 (2019) 012039 doi:10.1088/1757-899X/693/1/012039

МОДЕРНИЗАЦИЯ МЕТОДА ПРИГОТОВЛЕНИЯ СТМ ЗОНДОВ MODERNIZATION OF THE METHOD OF PREPARATION OF STM PROBES

Прокофьева Е.В.

Prokofeva E.V.

Россия, Волгоградская академия МВД России, olenyonok83@mail.ru

В современном обществе, большой интерес представляют нанотехнологии и изучение нанообъектов. В этой связи наиболее перспективным направлением в исследовании свойств подобных объектов, в том числе на атомарном уровне, является сканирующая зондовая микроскопия (C3M). Как известно, зондовая микроскопия подразделяется на: сканирующую туннельную, атомно-силовую, магнитно-силовую и ближнепольную. На примере сканирующего туннельного микроскопа (СТМ), рассмотрим возможности сканирующей зондовой микроскопии. В основе работы зондовых микроскопов лежат различные типы взаимодействия зондо с поверхностью. Исследование микрорельефа поверхности исследуемы объектов и локальных свойств, проводится в СЗМ с помощью специальным образом приготовленных зондов в виде игл. Рабочая часть таких зондов (острие) имеет размеры порядка десяти нанометров. Характерное расстояние между зондом и поверхностью образцов в зондовых микроскопах по порядку величин составляет 0,1-10 нм. Так, в частности, работа туннельного микроскопа основана на явлении протекания туннельного тока между металлической иглой и проводящим образцом.

В своем исследовании, определяющем возможности модернизация метода приготовления СТМ, мы применяли проволоки из разных металлов и сплавов в качестве потенциальных зондов для СТМ. Размеры каждой проволоки составляли 0,5 мм. Создание зонда осуществлялось модернизированным методом электрохимического травления.

Ниже представлены схема рис.1(а) и общий вид рис.1(b) установки для заточки игл методом электрохимического травления вольфрамовой проволоки в капле 5% раствора щелочи.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 1 Установка для изготовления зондов: а — схема, b — внешний вид. 1 — заготовка из вольфрамовой проволоки, 2 — кольцевой электрод, держатель заготовки, 3 — зондовый датчик, 4 цифровая видеокамера, 5 — винт вертикальной подачи заготовки, 6 — понижающий трансформатор.

Контроль за ручной механической юстировкой заготовки и процессом ее заточки осуществляется с помощью цифровой видеокамеры (4) с увеличением ~ 10 крат, которая связана с РС по USB — каналу. В момент окончания заточки зонда, который контролируется визуально по отрыву нижней части заготовки (1), с кольцевого электрода (2) снимается электрическое напряжение в ручном режиме.

В своём исследовании мы использовали установку, описанную выше (рис.1), но в некоторой модификации. Выше описанная установка (рис.1) используется для электрохимического травления зондов АСМ и исключительно для вольфрамовой проволоки. Наша, модифицированная установка, включала в себя: заготовки из металлической проволоки; кольцевого электрода; держателя заготовки; модифицированного зондового датчика; винта вертикальной подачи заготовки; понижающего трансформатора (рис.2).



Рис. 2 Общий вид установки

Так как мы использовали несколько видов металлических проволок, нам было необходимо создать систему, которая позволила бы заготавливать зонды для СТМ. Для чего нами был взят «отработанный» зондовый датчик АСМ. Модификация зондового датчика позволила использовать его, как держатель для выбранных нами, различных металлических проволок (рис.3). Мы использовали зондовый датчик АСМ с обломанной пьезокерамической трубкой (рис.3-1). Для того чтобы датчик стал работоспособным, необходимо было найти проволоку нужного диаметра, а также необходимым условием было то, чтобы проволока контактировала с внутреннюю поверхность трубки на которую нанесен проводящий электрод. Проволока была подобрана из меди диаметром d=0,6 мм. Для достижения необходимого рабочего диаметра d = 1,2 мм, были скручены 2 медные проволоки в одну, однако получившаяся проволока нужного диаметра достаточно плохо держалась в пьезокерамической трубке и для ее фиксации, место крепления залили эпоксидным клеем. После фиксации клея, зондовый датчик был проверен посредством мультиметра, рабочие характеристики зонда удовлетворяли предъявляемым к такого рода датчикам.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 3 Универсальный зондовый датчик-картридж СЗМ-NE.

а — схема, b — внешний вид. 1 — пьезокерамическая трубка с одним внутренним и двумя внешними электродами, 2 — зонд из заостренной вольфрамовой проволоки, 3 — печатная плата с электродами, 4 — общий электрод, 5 — электрод пьезовибратора, 6 — электрод пиезодатчика

Идея модернизации зондового датчика состоит в том, что медная проволока, вставленная в пьезокерамическую трубку, является проводником тока к зонду. На конце медной проволоки находится капля олова. При очередном травлении зонд припаивался к медной проволоке. После окончания травления зонд обрезается с места спайки, либо распаивается (рис.4).



Рис. 4 Устройство для крепления на основе зондового датчика

Кольцевой электрод является одним из основных составляющих в установке приготовления СТМ зондов. Явлением поверхностного натяжения на кольцо наносится кислота или щелочь, после чего на него подается определенное напряжение. Металлическая проволока опускается в данную систему и происходит электрохимическое травление — заготовка (заточка) зонда (рис.5).



Рис. 5 Кольцевой электрод

В своем исследовании мы использовали проволоки из различных металлов и сплавов. Чтобы «заточить» проволоку, необходимо было установить, с каким химическим веществом материал зонда не реагирует, и на основании этой информации подобрать проволоку для кольца травления. На основании этих требований, мы подобрали необходимые материалы для приготовления СТМ зондов: заготовки для зондов, реагенты для травления, проволоку для кольца травления. Для зондов были выбраны материалы: вольфрам, нихром, платиноиридиевый сплав, железо, медь (Табл.1).

Металлы	Способы приготовления зонда	Металлы не вступающие в
для зондов	Электрохим. травление	реакцию с реагентом
Вольфрам	KOH, NaOH	Медь, алюминий
Медь	Не травится	_
Железо	H ₂ SO ₄ , HNO ₃	Медь, серебро
Нихром	FeCI₃	Медь
Платиноиридиевый сплав	CaCl ₂	Железо

Таблица 1. Материалы для СТМ зондов и вещества, не вступающие с ними в химическую реакцию

Принцип действия сканирующего туннельного микроскопа настолько прост, а потенциальные возможности так велики, что невозможно предсказать воздействие сканирующего туннельного микроскопа на развитие науки и техники даже в ближайшем будущем. Именно поэтому модернизация метода приготовления СТМ зондов весьма актуальная тема исследования, и, резюмируя все выше сказанное, можно сделать ряд выводов: в качестве возможных новых материалов для создания СТМ зондов можно использовать — вольфрам, железо, нихром, медь, платиноиридиевый сплав; на основе установки для электрохимического травления зондов АСМ возможна модернизация метода приготовления СТМ зондов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Балабанов, В. И. Нанотехнологии. Наука будущего / В. И. Балабанов. М. : Эксмо, 2008. 256 с.
- 5. Ивановский, А. Л. Квантовая химия в материаловедении. Нанотубулярные формы вещества / А. Л. Ивановский. Екатеринбург : УрОРАН, 1999. 176 с.
- 6. Кобаяси, Н. Введение в нанотехнологию : пер. с япон. / Н. Кобаяси. М. : БИНОМ ; Лаборатория знаний, 2005. 134 с.
- 7. Маслова, Н. С. Сканирующая туннельная микроскопия атомной структуры, электронных свойств и поверхностных реакций / Н. С. Маслова, В. И. Панов // Успехи физических наук. 1989. -Т. 157, №1. С. 185-195.
- 8. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов. Н. Новгород : РАНИФМ, 2004. 110 с.
- Прокофьева Е.В. Однослойные углеродные нанотрубки и некоторые композиты на их основе: строение и электронные свойства: Дис...канд. физ.-мат. Наук: 05.27.01 / Прокофьева Елена Васильевна; Национальный исследовательский Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского. - Саратов, 2010. – 198 с
- Прокофьева Е.В. Новые возможности методов и средств исследования различных характеристик наноструктур / Е.В. Прокофьева, О.Ю. Прокофьева, В.С. Саунин, А.Ю. Киселев, В.В. Алексеев // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 10: Инновационная деятельность. -2012. - № 6. - С. 48-51.

КОНТРОЛИРУЕМЫЙ ПО ФОРМЕ СИНТЕЗ ПЕНТАГОНАЛЬНО СТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗВЕЗДАОБРАЗНЫХ РД-НАНОКРИСТАЛЛИТОВ И ИХ ВЫСОКАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА SHAPE-CONTROLLED PENTAGONALLY STRUCTURED STAR-SHAPED PD-NANOCRYSTALLITES SYNTHESIS AND THEIR HIGH CATALYTIC ACTIVITY IN THE METHANOL OXIDATION REACTION

Пушанкина П.Д.¹, Луценко И.С.¹, Глазкова Ю.С.¹, Мальков Т.И.¹, Барышев М.Г.¹, Петриев И.С.¹ Pushankina P.D., Lutsenko I.S., Glazkova Y.S., Malkov T.I., Baryshev M.G., Petriev I.S. ¹Россия, Кубанский государственный университет, polina_pushankina@mail.ru

Наночастицы благородных металлов широко используются в качестве катализаторов в реакциях каталитического восстановления кислорода, топливных элементах и других гетерогенных каталитических процессах. Металлы платиновой группы считаются универсальными катализаторами в различных реакциях. Палладий является достаточно устойчивым к каталитическим ядам, таким как моноокисид углерода (CO), что делает его перспективным материалом для использования в кислородно-водородных и спиртовых топливных элементах.

В ходе исследования были разработаны две методики синтеза биметаллических наноструктурированных катализаторов на поверхности палладийсодержащих пленок типа «наночастицы» и «нанозвёзды» (рис. 1).



Рис.1. Микрофотографии катализаторов, полученных методами (а) классической палладиевой черни и (b) «нанозвёзды» на поверхности Pd-Ag мембран

Частицы, полученные первым методом, имели сферическую форму. Нанокристаллиты, синтезированные вторым методом — пентагонально структурированную звездообразную форму. Катализаторы типа «нанозвёзды» с нетипичной для классической кристаллографии структурой имели сложный механизм роста. Атомы серебра, попадая на подложку определенным образом, формируют в совокупности с атомами палладия геометрически правильные бипирамиды. Далее посредством многократного двойникования полученных частиц образуются ограненные палладиевые зародыши — декаэдры, обладающие единственной осью пятого порядка. Такого рода симметрия считается запрещенной в классической кристаллографии, однако, допустима для ультрадисперсных сред с размером металлических частиц в области от 1 до 100 нм [1]. Вследствие чего такая симметрия может наблюдаться у квазикристаллов с непериодическим расположением атомов. Каждая из пяти двойниковых границ вдоль сторон декаэдра образует ветвь, формируемую вследствие бокового роста. Сформированный нанокристаллит имеет вид правильной пятиконечной звезды с симметричными ветвями.

Каталитическая активность синтезированных катализаторов оценивалась в реакции электрохимического окисления метанола в щелочной среде. Циклические вольтамперограммы, представленные на рисунке 2, снимались в рабочем диапазоне потенциалов от — 0.9 до 0.5 В. Пики плотности тока в прямом и обратном направлениях в анодной зоне указывают на блокировку каталитической поверхности при более высоком потенциале и её удаление при более низком потенциале во время обратного (катодного) сканирования. Первой

причиной возникновения второго анодного пика является окисление адсорбированных ядовитых углеродистых частиц (Pd-CO_{адс}). Вторая причина — адсорбирование спирта после удаления ядовитых интермедиатов с поверхности с более низким потенциалом. Можно отметить анодный сдвиг прямого пикового потенциала для катализатора типа «нанозвёзды» относительно катализатора типа «наночастицы», который составил 0.065 В. Этот сдвиг, по-видимому, обусловлен структурными эффектами и приводит к усилению окисления ядовитых интермедиатов, таких как Pd-CO_{адс}, при более высоком пиковом потенциале и, следовательно, к увеличению каталитической активности электродов.



Рис. 2. Циклические вольтамперограммы катализаторов типа (а) «наночастицы» и (b) «нанозвезды» для щелочного окисления метанола при комнатной температуре.

Циклические вольтамперограммы исследуемых электродов при снятии 100 последовательных циклов показали, что пиковые потенциалы и пиковые токи практически постоянны. Приблизительно 90% пиковой плотности тока сохраняется в 100-м цикле по сравнению с 30-м циклом, что указывает на высокую стабильность модифицированных электродов.

Образование на поверхности мембран покрытий с принципиально новой структурной организацией — «нанозвезды» — повышает адсорбционную активность поверхности, что сказывается на каталитической активности материала по отношению к реакциям с участием водорода, как в работе [2]. Соответствующее изменение плотности тока катализаторов с принципиально новой пентагональной структурой нанокристаллитов в реакции окисления метанола отражает увеличение истинной каталитической активности. Таким образом, полученные экспериментальные данные позволяют говорить о том, что рост адсорбционной активности катализаторов, нанесенных на поверхность, обусловлен не только экстенсивным путем — увеличения развитости, удельной площади покрытия, но и интенсивным — создания заданной структурной организации нанесенных на поверхность катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке основной части государственного задания Министерства науки и высшего образования Кубанского государственного университета № FZEN-2020-0022 и гранта РФФИ и Краснодарского края № 19-42-233004.

- 1. Taffs J., Royall C.P., The role of fivefold symmetry in suppressing crystallization // Nat. Communications, 2016, V. 7. 13225.
- 2. Qin Y.-L., Zhang X.-B., Wang J., L.-M. Wang, Rapid and shape-controlled synthesis of "clean" star-like and concave Pd nanocrystallites and their high performance toward methanol oxidation // J. Mat. Chem., 2012, V. 22. P. 14861-14863.

СОЗДАНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЭПОКСИНАНОКОМПОЗИТОВ С УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ МЕТОДОМ ФЛОАТ-КАТАЛИЗА

CREATION AND INVESTIGATION OF EPOXYNANOCOMPOSITES WITH CARBON NANOTUBES OBTAINED BY THE FLOAT-CATALYSIS METHOD

Пушина Е.А.¹, Караева А.Р.¹, Казеннов Н.В.¹, Урванов С.А.¹, Антюфеева Н.В.², Загора А.Г.², Кондрашов С.В.², Мордкович В.З.¹

Pushina E.A., Karaeva A.R., Kazennov N.V., Urvanov S.A., Antyufeeva N.V., Zagora A.G., Kondrashov S.V., Mordkovich V.Z.

¹ Россия, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», katyazhu@tisnum.ru

² Россия, Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации, stasru_59@mail.ru

Возможность получать углеродные нанотрубки (УНТ) в виде нетканого полотна (войлока) позволяет применять их в качестве нанонаполнителей конструкционных полимерных композиционных материалов (ПКМ) и достигать высокой степени наполнения УНТ в ПКМ. Одним из масштабируемых способов синтеза таких УНТ является метод флоат-катализа (FC-CVD²), который подразумевает получение УНТ из аэрогеля [1]. В данной работе были созданы эпоксинанокомпозиты (ЭНК) с УНТ, полученными FC-CVD способом, и было проведено исследование процессов отверждения и свойств полученных материалов.

УНТ были изготовлены FC-CVD способом, описанном в [2]. В качестве связующего для ПКМ использовали эпоксидный олигомер ЭД-20, отвержденный 4,4'-диаминодифенилсульфоном (ДАДФС). Процесс изготовления ПКМ состоял из: предварительного получения дисперсии УНТ в ацетоне, смешения полученной дисперсии с эпоксидной композицией ЭД-20/ДАДФС, сушки образцов от ацетона, отверждения под давлением по выбранной температурной программе. Выбор режима отверждения образцов производили на основании исследования процесса гелеобразования методом динамического механического анализа (ДМА). Было изготовлено четыре вида образцов, маркировка, особенности и различия полученных образцов представлены в таблице 1. Соотношение массовых частей УНТ и ЭД-20 в нанокомпозитах составляло 1:10. Соотношение компонентов эпоксидной композиции в ЭНК-1(стех) было стехиометрическим. При изготовлении образца ЭНК-1 на стадии смешения с эпоксидной композицией было добавлено избыточное количество отвердителя ДАДФС, причем масса избытка была равна массе исходных УНТ. При изготовлении образца ЭНК-2 наполнитель из УНТ дополнительно предварительно диспергировали в ацетоне в присутствии отвердителя ДАДФС, количество которого было равно массе УНТ.

² Float catalyst-chemical vapor deposition

Образцы полученных нанокомпозитов исследовали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термомеханического анализа (ТМА), а также растровой электронной микроскопии (РЭМ). Удельную проводимость образцов отвержденных нанокомпозитов определяли по методу Ван-дер-Пау. Исследование методом ДСК (табл.1) показало, что использование в составе нанокомпозита эпоксидной композиции стехиометрического состава (ЭНК-1 (стех)) приводит к уменьшению скорости реакции отверждения, при этом удельный тепловой эффект уменьшается почти в два раза. Увеличение количества отвердителя в системе (образцы ЭНК-1, ЭНК-2) приводит к ускорению реакции отверждения, а величины теплового эффекта отверждения исходной композиции и нанокомпозитов сравниваются. Величину теплового эффекта в образцах нормировали на массу эпоксидного олигомера. Исследование методом ТМА показало, что величина модуля упругости исходной композиции. Значения температуре на 20-40% превышает величину модуля упругости исходной композиции. Значения температуре стеклования нанокомпозитов и исходной композиции практически совпадают и составляют от 170 до 180°С. Удельная проводимость отвержденного эпоксинанокомпозита ЭНК-2 составляют от 170 до 180°С.

Таблица 1. Характеристики отверждения исходной композиции и эпоксинанокомпозитов с углеродными нанотрубками,
полученными методом флоат-катализа

Образец	Расшифровка	Температура максимума теплового эффекта, ⁰С	Удельный тепловой эффект, Дж/г
1. ЭС	Исходная композиция ЭД-20/ДАДФС	224,5	307
2. ЭНК-1 (стех)	Эпоксинанокомпозит, стехиометрический состав ЭД-20/ДАДФС	231	120
3. ЭНК-1	Эпоксинанокомпозит, избыток отвердителя ДАДФС на стадии смешения	214	293
4. ЭНК-2	Эпоксинанокомпозит, избыток отвердителя ДАДФС на стадии диспергирования УНТ в ацетоне	217	317

Применение метода РЭМ позволило определить, что свойствами интерфейса полимер-нанотрубка можно управлять в случае длинных УНТ, полученных методом флоат-катализа (рис.1). Так, образец ЭНК-1 (рис.1, а) содержит волокнообразные структуры, которые, вероятно, состоят из сростков длинных УНТ, полученных способом FC-CVD. В то же время микроструктура ЭНК-2 (рис.1, б) не содержит сростков УНТ. Нанотрубки покрыты слоем эпоксидной композиции, что характерно для УНТ, изготовленных способом FC-CVD, после их функционализации в кислоте [3]. Это, в свою очередь, позволяет получать высоконаполненные композиции с хорошей текучестью и формовать ПКМ с ярко выраженной волокнистой структурой. Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 1 Фотографии микроструктуры скола эпоксинанокомпозитов образцов ЭНК-1(а), ЭНК-2(б).

Таким образом, были изготовлены и исследованы эпоксинанокомпозиты с углеродными нанотрубками, полученными методом флоат-катализа. Проведенные исследования показали, что поведение УНТ, полученных методом флоат-катализа, существенно отличается в ходе отверждения эпоксидной композиции и формования эпоксинанокомпозита от поведения УНТ, полученных более распространенным методом CVD. На основе этих результатов можно прогнозировать получение эпоксинанокомпозитов с выдающими механическими и теплофизическими свойствами. В частности, уже полученные в настоящей работе неотвержденные композиции могут быть использованы для изготовления электропроводящих стекло- и углепластиков и функциональных покрытий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Li Y.-L, Kinloch I.A., Windle A.H. Direct spinning of carbon nanotube fibers from chemical vapor deposition synthesis //Science, 2004, v. 304. No. 5668. P. 276-278.
- 2. Karaeva A.R., Kazennov N.V., Zhukova E.A., Mordkovich V.Z. Carbon nanotubes by continuous growth, pulling and harvesting into big spools //J. Materials Today, 2018, v. 5. No. 12. P. 25951-25955.
- 3. Trang Th.Q., Fan Z., Mikhalchan A., Liu P., Duong H.M. Post-treatments for multifunctional property enhancement of carbon nanotube fibers from the floating catalyst method //ACS Appl. Mater. Interfaces, 2016, v. 8. No. 12. P. 7948-7956.

БИОСОВМЕСТИМЫЕ НАНОПЛЕНКИ ДЛЯ КУЛЬТИВИРОВАНИЯ МИКРООРГАНИЗМОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОТРУБОК ГАЛЛУАЗИТА BIOCOMPATIBLE NANOFILMS FOR CULTIVATION OF MICROORGANISMS WITH HALLOYSITE NANOTUBES

Рожин А.О., Чередниченко Ю.В., Коннова С.А., Ахатова Ф.С., Ишмухаметов И.Р., Фахруллин Р.Ф. Rozhin A.O., Cherednichenko Y.V., Konnova S.A., Akhatova F.S., Ishmukhametov I.R., Fakhrullin R.F. *Россия, Казанский федеральный университет, ИФМиБ, НИЛ OpenLab «Бионанотехнологии», rozhinartemkzn@gmail.com*

Развитие нанотехнологий открыло широкие перспективы для управления размерами, зарядом и свойствами синтезируемых наноматериалов [1]. Множество неорганических и органических наноструктур используются для модификации подложек и носителей, в том числе наносферы [2], нанотрубки, наностержни [3].

При этом имеется множество недостатков в разработанных методиках, например, очень высокая цена синтетических наноматериалов, сложность в изготовлении некоторых наноструктур, плохая воспроизводимость и низкая производительность разработанных устройств, низкая специфичность связывания с клетками, повреждение клеток в процессе улавливания, а также высокая стоимость полученных устройств. В связи с этим, актуален поиск нового наноматериала, лишенного вышеописанных недостатков, для создания покрытий нового поколения и культивирования эукариотических и/или прокариотических клеток. Природный глинистый материал галлуазит имеет уникальную трубчатую структуру, высокую степень биосовместимости, способность к адсорбции, и эти качества, в совокупности с низкой себестоимостью, позволяют рассматривать нанотрубки галлуазита в качестве перспективного материала для исследований в различных областях, в том числе в биомедицине [4]. Нами осуществлена модифицикация поверхности химически очищенного стекла нанотрубками галлуазита и полиэлектролитом ПАХ (Поли(аллидамин гидохлорид)). Нанотрубки галлуазита были предварительно охарактеризованы с помощью метода атомно-силовой микроскопии (АСМ) и метода динамического рассеяния света. Для модификации поверхности стекла использовался метод погружения, полученные галлуазитмодифицированные покрытия анализировали также с помощью темнопольной микроскопии. Результаты показали, что средний размер минерала галлуазита составил 310,5 ± 4,2 нм. Характеристика поверхности с помощью АСМ-визуализации показала различные типы шероховатости при разных концентрациях галлуазита. Проведены работы по культивированию бактериальных клеток на полученных поверхностях. С использованием темнопольной и атомно-силовой микроскопии получены данные об их морфологии и адгезивных свойствах.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержке молодежного гранта РТ номер 05-129-ш Г/2020 и РФФИ номер проекта 18-29-25057.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Rosi, N., Mirkin, C.A. Nanostructures in Biodiagnostics / N. Rosi, C.A. Mirkin // Chem. Rev. 2005. -№105. – P. 1547-1562.
- He, R., Zhao, L., Liu, Y., Zhang, N., Cheng, B., He, Z., Cai, B., Li, S., Liu, W., Guo, S., Chen, Y., Xiong, B., Zhao, X. Biocompatible TiO₂ nanoparticle-based cell immunoassay for circulating tumor cells capture and identification from cancer patients / R. He, L. Zhao, Y. Liu, N. Zhang, B. Cheng, Z. He, B. Cai, S. Li, W. Liu, S. Guo, Y. Chen, B. Xiong, X. Zhao // Biomedical Microdevices. 2013. V.15. P.617-626.
- 3. Mitchell, M.J., Castellanos, C.A., King, M.R. Surfactant functionalization induces robust, differential adhesion of tumor cells and blood cells to charged nanotube-coated biomaterials under flow / M.J. Mitchell, C.A. Castellanos, M.R. King // Biomaterials. 2015. V.56. P. 179-186.
- 4. Liu, M., Jia, Z., Jia, D., Zhou, C. Recent advance in research on halloysite nanotubes-polymer nanocomposite / M. Liu, Z. Jia, D. Jia, C. Zhou // Prog. Polym. Sci. 2014. –V.39. –P.1498-1525.

СОРБЦИЯ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОГЛИН SORPTION OF PHARMACEUTICAL COMPOUNDS USING NANOCLAYS

Рожина Э.В., Крючкова М.А., Баташева С.Н., Ахатова Ф.С., Фахруллин Р.Ф. Rozhina E.V., Kryuchkova M.A., Batasheva S.N., Akhatova F.S., Fakhrullin R.F. *Россия, Казанский федеральный университет, ИФМИБ, НИЛ OpenIab «Бионанотехнологии», rozhinaelvira@gmail.com*

Известно, что для удаления фармацевтических препаратов из сточных вод применяют методы сорбции, испарения, фотолиза и биодеградации, причем биодеградация и сорбция, считаются наиболее эффективными подходами [1]. В данной работе нами исследованы сорбционные качества природных глинистых минералов (каолина, нанотрубок галлуазита, монтмориллонита). Каолин относится к слоистым минералам и состоит из пластинчатых шестигранных кристаллов с жесткой кристаллической решеткой, характеризующейся наличием внешней адсорбирующей поверхности. Кристаллическая структура галлуазита не идентична структуре каолина, несмотря на тождество их состава, и состоит из каолинитовых двухслойных пакетов, беспорядочно смещённых один относительно другого и имеет полую трубчатую морфологию. Монтмориллонит относится к подклассу слоистых силикатов и имеет подвижную кристаллическую решетку, также обладает повышенной поглотительной способностью, поскольку для него характерны изоморфные замещения катионов. Для изучения сорбционных свойств наноглин использовали несколько видов фармакологических препаратов, разнообразных по структуре и антибиотик реакционной способности: цефалоспоринового ряда цефтриаксон, нестероидный противовоспалительный препарат (НПВП) из группы производных фенилуксусной кислоты - диклофенак, а также противопротозойный и противомикробный препарат из группы нитроимидазолов - метронидазол. Эти соединения содержат широкий спектр функциональных групп: ароматические кольца, амиды, амины, карбонильные группы и др., все с потенциально различной химической реактивностью, чем и обусловлен выбор данных препаратов. У приведенных выше препаратов имеются функциональные группы, которые с сорбентами могут образовывать адсорбционные комплексы. Используя серию стандартных растворов фармакологических препаратов (1-70 мкг/мл) нами были построены калибровочные графики зависимости оптической плотности стандартных растворов от концентрации. Концентрацию фармакологических препаратов определяли спектрофотометрическим методом при длине волны: цефтриаксон — 241 нм, диклофенак — 276 нм и метронидазол — 320 нм. Для определения концентрации фармакологических препаратов после адсорбции природными наноглинами измеряли оптическую плотность супернатанта и по калибровочному графику определяли концентрацию. Наилучшими адсорбирующими свойствами обладал минерал монтмориллонит. Эффективность адсорбции метронидазола составила - 70%, диклофенака - 93%. Минералы каолин и галлуазит адсорбируют цефтриаксон с эффективностью 12-20%, диклофенак 0-10%, и совсем не адсорбируют метронидазол.

Таким образом выявлено, что слоистый силикат монтмориллонит является наиболее эффективным сорбентом для исследуемых фармацевтических препаратов.

Работа выполнена за счет средств субсидии, выделенной в рамках государственной поддержки Казанского (Приволжского) федерального университета в целях повышения его конкурентоспособности среди ведущих мировых научно-образовательных центров, а также при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-25057 и гранта президента Российской Федерации МД-2153.2020.3.

 Souza, F.S., Da Silva, V.V., Rosin, C.K., Hainzenreder, L., Arenzon, A., Pizzolato, T., Jank, L., Feris, L.A., Determination of pharmaceutical compounds in hospital wastewater and their elimination by advanced oxidation processes/ F.S. Souza, V.V. Da Silva, C.K. Rosin, L. Hainzenreder, A. Arenzon, T. Pizzolato, L. Jank, L.A. Feris // Toxic Hazardous Substances and Environmental Engineering. – 2018. - V. 53. – P. 213-221.

УДЕЛЬНАЯ МОЩНОСТЬ ПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ АНСАМБЛЕЙ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ SPECIFIC ABSORPTION POWER OF POLYDISPERSE ENSEMBLES OF MAGNETIC NANOPARTICLES

Рытов Р.А.¹, Баутин В.А.¹, Усов НА.^{1,2} Rytov R.A., Bautin V.A., Usov N.A.

¹ Россия, НИТУ "МИСиС", ruslan.rytov@gmail.com

² Россия, Институт земного магнетизма, ионосферы и распространения радиоволн имени Н. В. Пушкова РАН, usov@obninsk.ru

Магнитная гипертермия является перспективным методом лечения онкологических заболеваний [1]. Однако, для эффективного использования в магнитной гипертермии, наночастицы должны иметь совершенную кристаллическую структуру, быть с химически чистой поверхностью, а также диаметры частиц в таком ансамбле должны находится в узком окне, D = 20 – 25 nm [2].

В данной работе для расчетов удельной мощности поглощения энергии используется подход, основанный на решении уравнения Ландау-Лифшица для каждой частицы в ансамбле.



Рис. 1 Схематическое изображение полидисперсного кластера магнитных наночастиц (Рис. 1а). Удельная мощность поглощения полидисперсных ансамблей в зависимости от среднего диаметра частиц и разброса по диаметрам (Рис. 1b)

Такой метод позволяет точно учесть влияние тепловых флуктуаций магнитного момента, а также учесть все типы взаимодействия между частицами. Были рассмотрены полидисперсные ансамбли взаимодейстующих магнитных наночастиц оксида железа Fe_3O_4 , с константой анизотропии, $K_1 = 10^5$ и намагниченностью насыщения, $Ms = 350 \text{ emu/cm}^3$ [2]. Ансамбли имели средний диаметр, $D_m = 10 - 40$ нм, и стандартное отклонение, $\sigma = 0 - 9$. Был рассчитан SAR полидисперсных ансамблей в полях с умеренной амплитудой и частотой, H = 100 - 250 Oe, f = 300 - 600 kHz в зависимости от плотности упаковки частиц в ансамбле, $\eta = 0.03 - 0.25$.

- 1. Southern, P., & Pankhurst, Q. A. (2017) International Journal of Hyperthermia, 34(6), 671–686.
- 2. Usov, N. A., Serebryakova, O. N., & Tarasov, V. P. (2017) Nanoscale Research Letters, 12(1).

ТЕРМОЛИЗ И ПОЛУЧЕНИЕ НАСЫЩЕННЫХ КАРБОКСИЛАТОВ НИКЕЛЯ (II) С АНИОНАМИ НАСЫЩЕННЫХ МОНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ – ПРЕКУРСОРОВ ОБЪЕМНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ THERMOLYSIS AND PRODUCTION OF SATURATED NICKEL (II) CARBOXYLATES WITH ANIONS OF MONOCARBOXYL ACIDS - PRECURSORS OF VOLUME METAL CONTAINING NANOCOMPOSITES

Сапрыкин Р.В.¹, Семенов С.А.¹, Джардималиева Г.И.²

Saprykin R.V., Semenov S.A., Dzhardimalieva G.I.

¹МИРЭА - Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), РФ, romaj47j@gmail.com, srg.semenov@gmail.com ²Институт проблем химической физики РАН, РФ dzhardim@icp.ac.ru

Карбоксилаты металлов — известный класс металлосодержащих органических соединений, которые находят широкое применение в различных областях деятельности человека, в науке и технике [1]. Исследованию их термического поведения в последние годы придается большое значение. Промышленный интерес к этим исследованиям связан с широкой областью применения продуктов термолиза (наночастиц металлов, металлооксидов или их карбидов) в качестве катализаторов реакций основного органического синтеза, керамических материалов, неорганических пигментов и др. [2]. Ранее термическое разложение ненасыщенных карбоксилатов никеля было изучено в работах [3-5]. В настоящей работе осуществлен синтез карбоксилатов никеля (II) масляной, валериановой, капроновой, энантовой и каприловой кислот. Синтез бутирата и валерата никеля проводили из водных растворов соответствующих кислот и ацетата никеля с последующей отгонкой образующейся уксусной кислоты. Для синтеза капроата, энантата и каприлата никеля.

ИК-спектры образцов в виде таблеток с КВг регистрировали в области 4000—500 см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре, модель EQUINOX 55, фирма Bruker (Германия). Элементный анализ проводили на автоматическом элементном CHNS-анализаторе, фирма Thermo Finnigan (Италия). Термоаналитические исследования карбоксилатов никеля проводили на дифференциальном сканирующем калориметре SDT Q600 V20.9 Build 20 со скоростью нагрева 10 град/мин при одновременной записи кривых нагревания (ДТА и Т) и убыли массы (TG) в кварцевых тиглях в аргоне в интервале температур от 20 до 500°С. Полученные карбоксилаты были охарактеризованы с использованием элементного анализа и ИК-спектроскопии. Термическое разложение указанных карбоксилатов, а также формиата и ацетата никеля, проводили в среде аргона в течение 9 часов при температуре 325°С.

Полученные продукты термического разложения были исследованы с использованием элементного, энергодисперсионного анализов, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа. Проведены магнитные исследования продуктов термического разложения.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 19-03-00237).

- 1. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М.: Физматлит, 2009.
- 2. Помогайло А.Д., Джардималиева Г.И. Металлополимерные гибридные нанокомпозиты М: Наука, 2015.
- 3. Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. Термическое разложение итаконата никеля // Журн. неорган. химии. 2019. Т. 64. № 6. С. 630-642.
- 4. Семенов С.А., Мусатова В.Ю., Дробот Д.В., Джардималиева Г.И. Термическое разложение ненасыщенных дикарбоксилатов никеля (II) // Журн. неорган. химии. 2018. Т. 63. № 9. С. 1195-1203.
- 5. Мусатова В. Ю., Семенов С. А., Дробот Д. В. и др. Синтез и термические превращения ненасыщенных дикарбоксилатов никеля II) прекурсоров металлополимерных нанокомпозитов *II* Журн. неорган. химии. 2016. Т. 61. № 9. С. 1168—1181.

СОЗДАНИЕ ВЫСОКОСТОЙКИХ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВАХ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ.

CREATION OF HIGH RESISTANT SUPERHYDROPHOBIC COATINGS ON ALUMINUM ALLOYS BY LASER PROCESSING.

Сатаева Н.Е., Емельяненко К.А., Домантовский А.Г., Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Sataeva N.E., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. *Россия, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, sataeva.nata@yandex.ru*

Супергидрофобные материалы и покрытия, разработка которых активно ведётся в настоящее время во многих странах по всему миру, представляют большой практический интерес. Связано это, в первую очередь, с тем, что такие материалы характеризуются рядом уникальных функциональных характеристик. Супергидрофобность позволяет значительно улучшить устойчивость к коррозии, биологическому обрастанию и отложениям накипи. Следствием такого многообразия функциональных свойств у одного материала является возможность применения супергидрофобных покрытий для разработки новых эффективных методов решения давно существующих проблем.

Ранее, с применением методов наносекундной лазерной обработки и целенаправленного использования механизмов управления фазовым и структурным составом поверхности в нашей лаборатории удалось получить супергидрофобные покрытия на алюминии, проявляющие высокую механическую стойкость [1]. Считается, что соответствующим подбором параметров и режимов лазерной обработки можно существенно повысить производительность лазерных методов обработки материалов без потери высокой механической и химической стойкости.

Целью данной работы являлось создание супергидрофобных покрытий на алюминиевых сплавах, характеризующихся с одной стороны высокой механической и химической стойкостью к различным видам нагрузки, а с другой- быстротой получения, что является более привлекательным для промышленности.

Для решения этой задачи мы проанализировали физико-химические условия образования необходимой морфологии, химического и фазового составов и провели направленный поиск режимов обработки, обеспечивающих необходимые функциональные свойства. С целью разработки высокопроизводительных режимов нами был исследован широкий спектр режимов обработки отличающихся скоростью линейного перемещения пучка лазера и плотностью линий. Режимы характеризовались начальными углами смачивания и скатывания и соответствующими углами после двухчасовой абразивной нагрузки. Образцы, полученные

режимами текстурирования с меньшими скоростями и плотностями линий линейного перемещения пучка лазера, характеризуются более низкими значениями углов скатывания и более высокими значениями углов смачивания после 2 часов абразивной нагрузки. Это свидетельствует о более прочной текстуре образцов, полученных с применением выбранных режимов. Однако, для промышленного получения супергидрофобных покрытий важно такое свойство, как быстрота. Следовательно, предпочтительно использовать более высокие скорости текстурирования. Для исследования влияния соотношения скорость текстурирования/плотность линий на стойкость покрытий для дальнейших исследований были выбраны образцы, полученные при режимах текстурирования 200/150, 400/150 и 600/150.

Для этих режимов мы более детально исследовали стойкость к абразивному износу. Результаты показали, что все три образца выдерживают 10 часов непрерывной абразивной нагрузки без потери супергидрофобных свойств. Образцы 200/150 и 400/150 близки по механической стойкости. Однако, лучшую абразивную стойкость показывает образец 200/150 (Рис. 1).



Рис. 1 Зависимости углов смачивания и скатывания от времени абразивной нагрузки

Другим чрезвычайно распространенным типом нагрузки, стойкость к которому необходима для длительной эксплуатации в открытых атмосферных условиях, являются механические напряжении возникающие на поверхности вблизи зоны трехфазного контакта вода-воздух-твердое тело при кристаллизации воды. Для образцов, обработанных режимами 200/150, 400/150 и 600/150 было проведено 100 циклов кристаллизации/плавления. Результаты показывают, что у образцов сохраняются супергидрофобные свойства даже после 100 циклов кристаллизации/плавления. Наибольшую стойкость к кристаллизации-плавлению проявляет образец 400/150 (Рис. 2).



Рис. 2 Зависимости углов смачивания и скатывания от количества циклов кристаллизации/плавления.

Еще одним важным фактором, который необходимо учитывать при эксплуатации материалов на основе алюминиевых сплавов в открытых атмосферных условиях, является стойкость к воздействию ультрафиолетового солнечного излучения, поскольку ультрафиолет способен разрушать органические соединения в том числе и гидрофобный агент. Мы подобрали светодиод, мощность которого позволяет добиться годового облучения Земли за 24 минуты. Мы проводили испытания на стойкость к ультафиолетовому облучению в течение 120 минут, что соответствует более, чем 3 годам облучения солнцем для всех образцов и в течение 4 часов для образцов 200/150 и 400/150, что соответствует 10 годам облучения в открытых атмосферных условиях. Из полученных данных следует, что углы скатывания и смачивания данных образцов после небольшого ухудшения достигают стационарных значений после чего перестают меняться (Рис. 3). Что свидетельствует о высокой стойкости полученных покрытий к воздействию ультрафиолета.



Рис. З Зависимости углов смачивания и скатывания от времени воздействия ультрафиолетового облучения.

Важным свойством полученных покрытий является способность к самовосстановлению. Мы проследили способность к самовосстановлению полученных образцов. Было показано, что происходит постепенное улучшение углов скатывания и смачивания после прекращения абразивной нагрузки. Таким образом, можно сделать вывод о том, что в условиях эксплуатации такие покрытия будут сохранять механическую стойкость на протяжении долгого времени, так как механические нагрузки не будут непрерывными, и у таких покрытий будет время на самовосстановление.



Рис. 4 Зависимости углов смачивания и скатывания от времени самовосстановления.

Помимо лабораторных испытаний проводятся исследования образцов 200/150 и 400/150 в открытых атмосферных условиях. За время наблюдений мы установили, что полученные покрытия проявляют высокую

стойкость не только в лабораторных испытаниях, но и в условиях эксплуатации. Они выдерживают такие атмосферные явления как дождь, снег, ледяной дождь, а также ультрафиолетовое облучение под действием солнца и абразивное воздействие атмосферной пыли.

При эксплуатации в открытых атмосферных условиях материалы вступают в контакт не только с чистой водой, но и с кислотными и щелочными осадками, содержащими различные электролиты. Поэтому оценка эксплуатационной долговечности разработанных покрытий обязательно включает изучение их коррозионной стойкости. Измерение эволюции токов коррозии для образцов, погруженных в агрессивную среду на десятки дней, дает надежную оценку антикоррозионных свойств. Для образцов, полученных с помощью режимов лазерной обработки 200/150,400/150 и 600/150 начальные плотности тока коррозии имели очень низкие значения 10⁻¹⁰ - 10⁻¹¹ A см². Сравнение токов коррозии, определенных после кратковременного и длительного контакта, показывает, что для образцов 200/150 и 400/150 ток коррозии несколько уменьшается со временем воздействия раствора. Такое поведение позволяет сделать вывод о том, что при длительном контакте с агрессивной средой скорость окисления алюминия с покрытием уменьшается, а образующиеся продукты коррозии устраняют редкие дефекты покрытия. Для образца 600/150 токи коррозии медленно увеличиваются со временем воздействия и через 20 дней составляют порядка 10⁻⁹ - 10⁻¹⁰ А/см².

Чтобы объяснить устойчивость образцов 200/150 и 400/150 нами были проведены исследования морфологии и элементного состава поверхностей данных образцов методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионной электронной спектроскопией EDS.

Как видно из снимков РЭМ на образцах образуется текстура, содержащая чередующиеся гребни и впадины, декорированные по всей поверхности микро- и наноэлементами с малыми радиусами кривизны, обеспечивающими сохранение супергидрофобного состояния на поверхности впадин рельефа при абразивном удалении текстурирующих частиц с гребней поверхности. Что хорошо видно на снимке поверхности образца 200/150, после 10 ч абразивной нагрузки (Рис. 6). Это позволяет покрытию в целом даже при интенсивном абразивном воздействии продолжительное время сохранять эффективные защитные свойства. Также из анализа изображений поверхностей и поперечных срезов образцов видно, что на образце 200/150 образуются более глубокие впадины с большим количеством пор, что объясняет его большую абразивную стойкость.



Рис. 5 Изображения поверхностей и поперечных срезов образцов, текстурированных методом наносекундной лазерной обработки с использованием режимов 200/150(а), 400/150 (б), 600/150 (в), полученные в сканирующем электронном микроскопе



Рис. 6 Изображения поверхностей образца 200/150 после 10 ч абразивной нагрузки, полученные в сканирующем электронном микроскопе

Предыдущие исследования [1] показали, что высокую абразивную стойкость поверхностей алюминиевых сплавов, обработанных лазером при подходящих режимах, обеспечивает образование нановключений оксинитридов алюминия. Элементный анализ показал, что для созданных нами образцов, азот содержится только в образцах, полученных при скоростях сканирования 200 и 400 мм/с (Рис. 7). Следовательно, высокая механическая прочность данных образцов обусловлена наличием в них оксинитрида алюминия. Именно это соединение является очень прочным и предохраняет образцы от разрушения.



Рис. 7 EDS-спектр образцов 200/150, 400/150 и 600/150

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

 Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M. Laser Tailoring the Surface Chemistry and Morphology for Wear, Scale and Corrosion Resistant Superhydrophobic Coatings // Langmuir. 2018 V. 34. P. 7059–7066.

МАГНИТООПТИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДА ЕВРОПИЯ MAGNETO-OPTICAL MATERIAL BASED ON EUROPIUM SULFIDE

Снежная Ж.Г.¹, Сокура Л.А.^{1,2}, Апанасевич А.В¹, Латыпова К.М.¹ Snezhnaia Zh.G., Sokura L.A., Apanasevich A.V., Latipova K.M. ¹ Россия, Университет ИТМО, zhgsnezhnaia@itmo.ru ² Россия, Физико-технический институт имени А. Ф. Иоффе

Магнитооптические датчики тока, принцип работы которых основан на эффекте Фарадея, обладают лучшей чувствительностью, чем датчики на основе эффекта Холла. Однако дальнейшее повышение чувствительности и поиск новых магнитооптических материалов для применения в таких датчиках все еще является актуальной задачей [1].

Действие магнитооптического датчика тока заключается в повороте вектора поляризации излучения, проходящего через активную среду, в зависимости от величины внешнего магнитного поля, что предполагает использование оптически прозрачного материала в качестве активного элемента датчика. Так же необходимо выбирать материал с высокой постоянной Верде для увеличения чувствительности устройства, однако, как правило, такие материалы не являются оптически прозрачными. Интересным решением данной проблемы могут стать композиты, состоящие из наночастиц ферромагнетика с большой постоянной Верде, встроенные в оптически прозрачную матрицу. В последнее время такие структуры приобрели особую популярность [2].

Помимо проблемы сильного поглощения излучения в объемном ферромагнитном материале существует так же проблема управления градиентом температуры материала, поскольку постоянная Верде является зависимой от температуры величиной. Применение тонкопленочных структур позволит избежать этой проблемы.

В данной работе главной целью являлось создание тонкопленочного магнитооптического материала, обладающего высокой константой Верде. Известно, что объемные наночастицы сульфида европия (EuS) обладают высокой константой Верде – около **0,5** $\frac{^{MИH}}{\Gamma_{C*CM}}$ при длине волны проходящего света 630 нм [3]. Поэтому в данной работе в качестве активного материала был выбран сульфид европия. Обычно для получения наночастиц EuS используется сложный многоступенчатый синтез с применением высоких температур [4-5]. В нашей работе мы предлагаем для получения тонкопленочного магнитооптического материала использовать золь-гель метод, который является простым в технологии и не подразумевает использование высоких температур.

В данной работе были получены два типа образцов. Первый образец представлял собой тонкую пленку EuS, полученную методом центрифугирования. Второй образец — измельченный до состояния порошка объемный материал с EuS, помещённый в полимерную матрицу. Был проведен рентгеноструктурный анализ порошка, подтверждающий наличие необходимой фазы EuS (Pиc.1), а также получены спектры люминесценции образцов с характерными для EuS пиками (Pиc. 2). Константа Верде полученного материала составила **0,3** $\frac{^{MИН}}{\Gamma_{C*CM}}$.



- 1. Zubia J., Casado L., Aldabaldetreku G., Montero A., Zubia E., Durana G., Design and development of a low-cost optical current sensor //Sensors, 2013, том 13. №. 10. С. 13584-13595.
- 2. Chui S. T., Hu L. Theoretical investigation on the possibility of preparing left-handed materials in metallic magnetic granular composites //Physical Review B., 2002, том 65. №. 14. С. 144407.
- 3. Hasegawa Y. Magnetic semiconductor EuO, EuS, and EuSe nanocrystals for future optical devices //Chemistry Letters, 2013, том 42. №. 1. С. 2-7.
- 4. Reisfeld R., Saraidarov T. Innovative materials based on sol-gel technology //Optical Materials, 2006, том 28. №. 1-2. С. 64-70.
- 5. Tanaka, A., Kamikubo, H., Kataoka, M., Hasegawa, Y., Kawai, T. Size-controlled aggregation of cubeshaped EuS nanocrystals with magneto-optic properties in solution phase //Langmuir, 2011, том 27. №. 1. С. 104-108.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОПЕРЕНОСА В НАНО МАТЕРИАЛАХ С УЧЕТОМ ТЕПЛОВОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ НА ГРАНИЦАХ РАЗДЕЛА ФАЗ

MODELING OF HEAT CONDUCTION IN NANO MATERIALS WITH ALLOWANCE FOR THE BOUNDARY RESISTANCE

Соболев С.Л.^{1,2}, Кудинов И.В.² Sobolev S.L., Kudinov I.V. ¹ Россия, ИПХФ РАН, e-mail sobolev@icp.ac.ru ² Россия, СамГТУ

Процесс теплопереноса через материал, имущий нано размер, протекает в локально неравновесных условиях, которые не могут быть описаны в рамках классической термодинамики (закона Фурье) [1-6]. В таких ситуациях следует применять новые подходы, не опирающиеся на принцип локального равновесия [1-6]. Рассмотрим процесс стационарного теплопереноса поперек пластины толщиной *L*, помещенной между двумя термостатами с температурами *T*₁ и *T*₂, соответственно (см. рис.1). Дискретное уравнение переноса для теплового потока связывает тепловой поток на границе пластины с термостатами *q* и скачок температуры на границе δT в

следующем виде $q = Cv \delta T / 2$. В квазистационарном режиме $t \to \infty$ дискретное уравнение для температуры дает (см. рис.1 и 2) [2]

$$\delta T = \frac{\Delta T}{r_R + r_L + N - 1} \qquad \delta T_L = \frac{r_L \Delta T}{r_R + r_L + N - 1} \qquad \delta T_R = \frac{r_R \Delta T}{r_R + r_L + N - 1} \tag{1}$$

где $\Delta T = (T_2 - T_1)$, r_i - термическое сопротивление на правой (R) и левой (L) границе с тепловыми резервуарами. Подставляя δT в выражение для теплового потока *q* получим (рис.3)

$$q = -\frac{\lambda \Delta T}{(r_L + r_R - 1 + N)h} \tag{2}$$

где $\lambda = Cvh/2$ - коэффициент теплопроводности. В диффузионном пределе h << L это выражение редуцируется в классический закон Фурье $q = \lambda \Delta T/L$, а скачок температуры $\delta T \rightarrow 0$. В баллистическом пределе, который в дискретной формулировке достигается при L=h, получаем $q = Cv\Delta T/4$ и $\delta T = \Delta T/2$.

Обычно для описания перехода процесса теплопроводности между двумя пластинами от классического диффузионного режима к баллистическому используют эффективный коэффициент теплопроводности λ_{Δ}^{eff} , который сохраняет вид теплового потока в форме Фурье как $q = \lambda_{\Delta}^{eff} (\Delta T / L)$. В этом случае уравнение (2) дает (рис.4)

$$\frac{\lambda_{eff}}{\lambda} = \frac{1}{1 + \xi / N} \tag{3}$$

где $\xi = r_L + r_R - 1$. В диффузионном режиме *N*>>1 уравнение (3) дает стандартное (объемное) значение коэффициента теплопроводности λ . При уменьшении толщины пластины *L* значение λ_{Δ}^{eff} уменьшается. Строго говоря, дискретная модель определена для *L* \geq *h*, однако при *L* \ll *h* уравнение (3) дает $\lambda_{\Delta}^{eff} = \lambda L/h$, что, как это было показано ранее, соответствует коэффициенту теплопроводности Лифшица-Питаевского для сильно разреженных газов, т.е. баллистическому пределу. Таким образом, уравнение (3) правильно описывает поведение λ_{Δ}^{eff} как функции безразмерной толщины пластины, *L*/*h* как в диффузионном, так и в баллистических пределах.

Разница температур между термостатами ΔT представим в виде [2]

$$\Delta T = 2\delta T + L\nabla T \tag{4}$$

где $\nabla T = [T(L-0) - T(+0)]/L$ - градиент температуры внутри пластины 0 < x < L (см. рис.1). Из (1)-(4) следует выражение для градиента температуры

$$\nabla T = \frac{\Delta T}{L} \left(\frac{1 - h/L}{1 + h/L} \right)$$
(5)

Как и ожидалось, в диффузионном пределе h << L градиент температуры равен $\Delta T/L$, в то время как в баллистическом режиме $L \leq h$ температура внутри пластины вследствие отсутствия рассеяния фононов постоянна и $\nabla T = 0$. Теперь выражение для теплового потока можно также представить также в форме Фурье, но в терминах градиента температуры внутри пластины $q = -\lambda_{\nabla}^{eff} \nabla T$ где

$$\lambda_{\nabla}^{eff} = \frac{\lambda}{(1 - h/L)} \tag{6}$$

В диффузионном пределе h << L эффективная теплопроводность $\lambda_{\nabla}^{e\!f\!f}$, так же как и $\lambda_{\Delta}^{e\!f\!f}$, стремится к λ (см. рис.4). Однако, при уменьшении L эффективная теплопроводность $\lambda_{\nabla}^{e\!f\!f}$, в отличие от $\lambda_{\Delta}^{e\!f\!f}$, увеличивается и

стремится к бесконечности в баллистическом режиме $L \leq h$. Предел $\lambda_{\nabla}^{eff} \to \infty$ компенсирует уменьшение внутреннего градиента температуры $\nabla T \to 0$ для обеспечения конечного значения теплового потока $q = -\lambda_{\nabla}^{eff} \nabla T$ в диффузионном режиме.

Для слабо разряженных газов $\delta T = h \nabla T$ в виде $\delta T = \varepsilon h \nabla T$, где ε - безразмерна константа, описывающая эффективность взаимодействия между термостатом и системой. Подстановка этого выражения в уравнение (3) дает эффективный коэффициент теплопроводности в виде

$$\lambda_{\varepsilon}^{eff} = \frac{\lambda}{1 + 2\varepsilon h/L} \tag{7}$$

Следует подчеркнуть, что λ_c^{eff} получено в приближении $\delta T = \varepsilon h \nabla T$, которое справедливо для слабо разряженного газа, т.е. при незначительном отклонении от диффузионного режима *L* >> *h* и, строго говоря, не может быть использовано для описания баллистического режима L << h. Однако $\lambda_{arepsilon}^{e\!f\!f}$ при arepsilon = 1/2 совпадает с $\mathcal{X}^{e\!\!f\!f}_\Delta$, которое, как это было показано ранее, справедливо и в баллистическом режиме. Тем не менее, необходимо помнить, что скачек температуры прямо пропорционален внутреннему градиенту температуры только при незначительных отклонениях от равновесия и использовать результаты, полученные на его основе, вдали от равновесия следует с осторожностью. Значение константы ε , описывающей эффективность взаимодействия между термостатом и системой, может изменятся в широким диапазоне. Так $\varepsilon = 1/2$ соответствует предлагаемой дискретной модели, $\varepsilon = 2/3$ - модели, основанной на приближенной сшивке баллистического и диффузионного потока в точке L = h, $\varepsilon = 0.8$ - модели термостата, рассмотренной в работе [2], $\varepsilon = 2$ соответствует термостату Nose-Hoover, и $\varepsilon = 400$ – стохастическому термостату (см. [2] и ссылки к ней). Преимущество дискретной модели заключается в её наглядности и относительной простоте, позволяющей с единых позиций получить зависимости скачка температуры, теплового потока, градиента температуры и эффективного коэффициента теплопроводности от толщины пленки. Это, в свою очередь, дает полное описание перехода процесса теплопереноса от чисто диффузионного режима к баллистическом при уменьшении толщины пленки.



Рис.1 Типичные температурные профили температуры в нано пластине для различных значений термического сопротивления на границах.
Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.2 Безразмерный скачек температуры $\delta T_i / \Delta T$, Eq.(7), (solid lines) and $\delta T / \Delta T$, Eq.(6), (dashed lines) в зависимости от безразмерного термического сопротивления на границе r_i для различных значений толщины пластины N.



Рис.3 Безразмерный тепловой поток j в зависимости от толщины пластины при различных значениях ξ .



Рис.4 Безразмерный коэффициент теплопроводности.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 5 Эффективный коэффициент теплопроводности — сравнение с экспериментальными данными [6,7].



Thermal resistance, $r_L + r_R$

Рис.6 Эффективные масштабы температурного поля в зависимости от безразмерного коэффициента термического сопротивления.



Рис.7 температурные профили в пластине для различных значений термического сопротивления L = 6h (N = 6). 1) - $r_i = 1$ и l' = h, 2) - $r_i = 2.5$ и l' = 2h, 3) - $r_i = 5$ и l' = 3h, где $l' = L(\xi'+h)/(\xi'-h+2L)$ и $\xi' = h(r_L + r_R - 1)$ – характерные масштабы процесса теплопереноса, зависящие от термического сопротивления на границах с тепловыми резервуарами.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и ГФЕН Китая в рамках научного проекта №20-58-53017

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Sobolev S.L. Hyperbolic heat conduction, effective temperature, and third law for nonequilibrium systems with heat flux// Phys. Rev. E 2018, v. 97. P. 022122-13.
- 2. Sobolev S.L., Discrete space-time model for heat conduction: Application to size-dependent thermal conductivity in nano-films// Int. J. Heat and Mass Trans. 2017, v. 108. P. 933–939.
- 3. Sobolev S.L., Effective temperature in nonequilibrium state with heat flux using discrete variable model// Phys. Lett. A 2017, v. 381. P. 2893-2897.
- 4. Sobolev S.L., On hyperbolic heat-mass transfer equation // Int. J. Heat and Mass Trans. 2018, v. 122. P. 629–630.
- Sobolev S.L., Kudinov I.V. Ordered motion of active colloids and effective temperature//Physica A 2020, v. 540. P. 123155. https://doi.org/10.1016/j.physa. 2019.123155
- 6. Olson D. H., Rost C.M., Gaskins J.T., Szwejkowski C.J., Braun J.L., Hopkins P. E., Size Effects on the Cross-Plane Thermal Conductivity of Transparent Conducting Indium Tin Oxide and Fluorine Tin Oxide Thin Films//IEEE Transactions on Components, Packaging and Manufacturing Technology 2019, v. 9. 51-65.
- 7. Jaramillo-Fernandez J., Ordonez-Miranda J., Olliera E. Volz S., Tunable thermal conductivity of thin films of polycrystalline AIN by structural inhomogeneity and interfacial oxidation//Phys. Chem. Chem. Phys. 2015. DOI: 10.1039/c4cp05838k.

 Sobolev S.L., Kudinov I.V., Extended Nonequilibrium Variables for 1D Hyperbolic Heat Conduction//Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics; Published Online: 2020-03-14 | DOI: https://doi.org/10.1515/jnet-2019-0076

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ФЕРРИТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ИХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ STRUCTURAL-PHASE CHANGES OF TRANSITION METAL FERRITES AT THEIR HEAT TREATMENT AND ELECTROCHEMICAL REDUCTION

Соболева Е.А.¹, Висурханова Я.А.^{1,2}, Иванова Н.М.¹ Soboleva E.A., Visurkhanova Ya.A., Ivanova N.M. ¹ *Казахстан, ТОО «Институт органического синтеза и углехимии РК»,*

² Казахстан, Карагандинский государственный университет им. Е. А. Букетова esoboleva-kz@mail.ru

Ферриты — это комплексные металлические оксиды общей формулы MeO · Fe₂O₃ (MeFe₂O₄), обладающие ценными магнитными свойствами. Они относятся к классу магнитомягких неметаллических материалов и являются ферромагнитными полупроводниками. Ферриты переходных металлов (Ni, Cu, Fe, Co, Zn и др.) кристаллизуются в кубической решётке типа шпинели. Материалы на основе ферритов находят широкое применение в радиотехнике, электронике, автоматике, вычислительной технике (ферритовые поглотители электромагнитных волн, антенны, сердечники, элементы памяти, постоянные магниты и т. д.), в катализе и других отраслях науки и техники. Главными преимуществами для применения ферритов переходных металлов в катализе является то, что они обладают магнитными свойствами, их можно многократно использовать без потери каталитической активности и размер частиц таких катализаторов составляет от 2 нм до нескольких микрометров [1].

В данной работе методом соосаждения солей металлов (Ni, Cu, Zn) в щелочных условиях с последующей термической обработкой при 500, 700 и 900°С были получены ферриты металлов MeFe₂O₄, где Me = Ni, Cu, Zn. Мольное соотношение нитрата металла и хлорида железа (III) составляло 1:2. Фазовые составы синтезированных образцов ферритов металлов были изучены методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии до и после экспериментов по выявлению их способности к электро-химическому восстановлению и применению их в качестве электрокатализаторов в электрогидрировании ацетофенона (как модельного соединения).

Рентгенограммы полученных после термической обработки образцов ферритов никеля и цинка приведены на рисунках 1 и 2. Из этих рентгенограмм следует, что термическая обработка соосаждённых гидроксидов и оксидов металлов никеля и железа или цинка и железа при всех трёх температурах сопровождается формированием кристаллических фаз соответствующих ферритов металлов – NiFe₂O₄ и ZnFe₂O₄. Можно отметить, что с повышением температуры термической обработки повышается их кристалличность. Помимо кристаллических фаз феррита никеля в составе его образцов присутствуют также кристаллические фазы их оксидов: NiO и α-Fe₂O₃ (гематит) при 500°C и α-Fe₂O₃ при 700°C. Были предприняты попытки электрохимического восстановления термически обработанных образцов ферритов этих металлов при нанесении их на поверхность медного катода в водно-щелочной среде католита при силе тока 1,5 A и 30°C. Однако, согласно проведённым РФ-анализам образцов ферритов никеля и цинка после этих экспериментов, было установлено, что их восстановление в электрохимической ячейке не происходит, и их фазовые составы никаких изменений не претерпевают.

Для феррита меди, наоборот, такие изменения были обнаружены. На рентгенограммах образцов феррита меди, термически обработанных при 500, 700 и 900°С имеются кристаллические фазы CuFe₂O₄ (в кубической сингонии шпинели) с соответствующими пиками высокой интенсивности и оксида меди CuO, интенсивность пиков которого снижается с повышением температуры термической обработки (рисунок 3). В такой же зависимости возрастает степень кристалличности этих образцов.



Рис. 1 Рентгенограммы термически обработанных образцов NiFe₂O₄



Рис. 2 Рентгенограммы термически обработанных образцов ZnFe₂O₄

Рентгенограммы образцов феррита меди после их электрохимического восстановления и применения для активации катода в электрогидрировании ацетофенона показывают, что на их фазовые составы заметное влияние оказывает температура термической обработки. В образце $CuFe_2O_4$ (500°C) (рисунок 3, 16) появляются кристаллические фазы восстановленной меди (Cu^0) с пиками высокой интенсивности и железа (Fe^0) с низким содержанием. На рентгенограмме образца $CuFe_2O_4$ (700°C) (рисунок 3, 26) интенсивность пика для Fe^0 резко возрастает и становится выше интенсивности пика для Cu^0 . При этом содержание феррита меди, согласно его пикам, сокращается. В составе образца $CuFe_2O_4$ (900°C) (рисунок 3, 36) количество восстановленного железа существенно превышает количество меди, которое по сравнению с образцом $CuFe_2O_4$ (700°C) уменьшается. Очевидно, в электрохимической системе восстановление катионов железа происходит после восстановления катионов меди, как и при высокотемпературном восстановлении газообразным водородом [2], что следует из их электрохимических потенциалов ($Cu^{2+}/Cu^0 + 0,337$ В и $Fe^{3+}/Fe^0 - 0,036$ В), несколько изменяющихся в щелочной среде. Кроме того, в образцах $CuFe_2O_4$ после электро-гидрирования ацетофенона присутствуют кристаллические фазы Cu_2O_4 о остаточного феррита меди. Так как характерные пики для $CuFe_2O_4$ и Fe_3O_4 (магнетита) локализуются практически структур, а также в соответствии с уравнением 3 $CuFe_2O_4 \rightarrow 3$ Cu + 2 Fe_3O_4 , можно

предположить, что в составе образующихся Fe-Cu-композитов после электрохимического восстановления присутствует также магнетит.



Рис. 3 Рентгенограммы CuFe₂O₄, термически обработанные при температурах 500°C (1), 700°C (2) и 900°C (3) до (а) и после (б) гидрирования ацетофенона

Строение и морфологические особенности термически обработанных образцов феррита меди (II) и никеля (II) были изучены методом электронной микроскопии на растровом сканирующем электронном микроскопе TESCAN MIRA 3 LMU. Было установлено, что феррит никеля состоит из частиц немного меньших размеров (~20-50 нм), чем феррит меди (~35-70 нм), и что размеры частиц обоих ферритов металлов увеличиваются с повышением температуры термической обработки (рисунок 4). Это находится в согласии с данными работы [3], в которой CuFe₂O₄ был также получен методом соосаждения нитрата меди (II) и хлорида железа (III).

Синтезированные образцы Ni-, Zn- и Cu-ферритов после электрохимического восстановления (или его попыток) были использованы в качестве электрокатализаторов для активации медного катода в электрогидрировании ацетофенона (АФ).

Эксперименты выполнены в диафрагменной ячейке на медном катоде в водно-спиртово-щелочной среде католита при силе тока 1,5 А и температуре 30°С, анод — Pt-сетка. Электрохимическое восстановление ацетофенона на Cu-катоде осуществляется с низкой скоростью (W = 1,0 мл H₂/мин) и невысокой конверсией AФ ($\alpha = 22,1$ %). Согласно полученным результатам гидрирования AФ в присутствии порошковых композитов,

подвергнутых электрохимическому восстановлению, только восстановленные образцы феррита меди проявили электрокаталитическую активность в этом процессе: скорость гидрирования на образцах CuFe₂O₄ повысилась до 3,4; 4,8 и 5,7 мл H₂/мин, соответственно для композитов с предварительной термической обработкой при 500, 700 и 900°С, а конверсия ацетофенона достигла 100 %. Ферриты никеля NiFe₂O₄ и цинка ZnFe₂O₄, не способные к электрохимическому восстановлению в заданных условиях, электрокаталитической активностью в процессе электрогидрирования ацетофенона не обладают.



Рис. 4 Микроснимки образцов NiFe₂O₄ и CuFe₂O₄, обработанных при 700°C

Таким образом, среди синтезированных и термически обработанных образцов CuFe₂O₄, NiFe₂O₄, и ZnFe₂O₄ электрохимически восстановились и проявили электрокаталитическую активность только феррит меди и образующиеся на его основе Fe-Cu-композиты, обладающие магнитными свойствами, что позволяет рекомендовать их в качестве электрокатализаторов или катализаторов в различных синтезах органических и неорганической соединений.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Lim Ch.W., Lee I.S., Magnetically recyclable nanocatalyst systems for the organic reactions // Nano Today, 2010, vol. 5. № 5. P. 412-434.
- 2. Jiaowen S., Kim D.W., Kim S.B., Jo Y.M., CO₂ decomposition using metal ferrites prepared by coprecipitation method // Korean J. Chem. Eng., 2016, vol. 33. № 11. P. 3162-3168.
- 3. Agouriane E., Rabi B., Essoumhi A., Razouk A., Sahlaoui M., Costa B.F.O., Sajieddine M., Structural and magnetic properties of CuFe₂O₄ ferrite nanoparticles synthesized by co-precipitation // J. Mater. Environ. Sci., 2016. vol. 7. № 11. P. 4116-4120.

СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДОВ ЖЕЛЕЗА И УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННЫХ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАЗЛОЖЕНИЯ ФЕРРОЦЕНА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ STRUCTURE AND MAGNETIC PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON IRON CARBIDES AND CARBON OBTAINED DURING THE TRANSFORMATION OF FERROCENE AT HIGH PRESSURE AND TEMPERATURE

Старчиков С.С.¹, Васильев А.Л.¹, Баскаков А.О.¹, Любутин И.С.¹, Никифорова Ю.А.¹, Фунтов К.О.¹, Заяханов В.А.¹, Фролов К.В.¹, Куликова Л.Ф.², Агафонов В.Н.³, Давыдов В.А.²

Starchikov S.S., Vasiliev A.L., Baskakov A.O., Lyubutin I.S., Nikiforova Yu. A., Funtov K.O., Zayakhanov V.A., Frolov K.V., Kulikova L.F., Agafonov V.N., Davydov V.A.

¹Россия, Институт кристаллографии им. А.В.Шубникова ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, sergey.s.starchikov@qmail.com

²Россия, Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, valerydav@yandex.ru ³France, GREMAN, UMR CNRS 7347, Francois Rabelais University, 37200 Tours, viatcheslav.agafonov@univ-tours.fr

В настоящее время все большее внимание уделяется применению магнитных наноструктур в биологии и медицине, в частности, в адресной доставке лекарств, при гипертермической обработке опухолей, в магнитнорезонансной томографии (как контрастное вещество), в генной инженерии [1-3]. Наночастицы, используемые в этих приложениях, должны быть нетоксичны, химически стабильны, биосовместимы с клетками, тканями и телом в целом.

Широкие возможности практического применения демонстрируют нанокомпозиты, состоящие из карбидов железа в углеродных оболочках. Низкая токсичность и исключительные магнитные свойства таких наночастиц предполагают их использование в качестве инновационных магнитоуправляемых систем для многих перспективных биомедицинских применений, как перечисленных выше, так и в системах доставки генов, диагностики заболеваний, терапии рака, быстрой очистки от токсичных веществ, биохимическом зондировании [4,5]. Необходимость разработки технологий формирования наноматериалов с заданными свойствами требует детального изучения механизмов их образования в различных условиях. В частности, нашей группой был установлен новый механизм трансформации ферроцена Fe(C₅H₅)₂ при кратковременной выдержке под давлением 8 ГПа и различных температурах [6]. Продуктами трансформации ферроцена в таких условиях являются нанокомпозиты карбидов железа типа ядро-оболочка (core@shell) составов Fe₇C₃@C и Fe₃C@C. Ожидается, что увеличение времени выдерживания ферроцена под давлением при заданных температурах может изменить состав, структуру и свойства нанокомпозитов.

Таким образом, основной задачей данной работы было изучение фазового состава, структуры и свойств нанокомпозитов карбидов железа, полученных при различных временах обработки ферроцена при высоких давлениях и температурах. Для решения этой задачи использовался комплекс экспериментальных методов: порошковая рентгеновская дифракция, рамановская спектроскопия, просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), электронная дифракция, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ и мёссбауэровская спектроскопия, причем для нанокомпозитов, сформированных в широком диапазоне температур.

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что основными продуктами разложения ферроцена при 8 GPa и температуре 900 °C при временах выдержки вплоть до 10000 с являются различные кристаллические фазы карбидов и оксидов железа и аморфного углерода. Последовательное увеличение времени обработки исходного ферроцена Fe(C₅H₅)₂ сопровождается развитием процессов кристаллизации как в карбидной подсистеме, так и в углеродной. По данным рамановской спектроскопии установлено, что результатом кристаллизации углеродной системы при длительном времени выдержки становится образование графитовых нановолокон, степень кристаллического совершенства которых возрастает с ростом времени выдержки ферроцена при 8 ГПа и температуре 900 °C. По данным мессбауэровской спектроскопии нанокомпозиты, полученные при временах выдержки до 300 секунд, проявляют суперпарамагнитные свойства. С повышением времени выдержки

ферроцена при 8 ГПа и температуре 900 °C выше 300 секунд в мессбауэровских спектрах образцов наблюдаются дополнительные пики, характерные для магнитоупорядоченного состояния железа в карбидах Fe₃C и Fe₇C₃ при.

Согласно результатам ПЭМ (рис. 1), продуктами разложения ферроцена при 8 GPa и температуре 900 °C при временах выдержки вплоть до 10000 с являются наночастицы типа ядро@оболочка, заключенные в углеродную матрицу. При коротких временах выдержки формируется аморфно-нанокристаллическая углеродная матрица. При выдержке 100 с средний размер наночастиц составляет около 10 нм (рис. 1). ПЭМ высокого разрешения (ВР ПЭМ) указывает на то, что ядро представляет собой магнетит Fe₃O₄, а оболочка – разупорядоченные углеродные волокна и онионы (луковицы). При длительных временах выдержки (10000 с) образуются крупные округлые наночастицы, размером около 250 нм с тонкой многослойной оболочкой толщиной около 7-8 нм.

Анализ электронограмм от ядер отдельных наночастиц продемонстрировал однозначное совпадение с характерными периодичностями, получаемыми от обратной решетки соединения Fe₇C₃ (пространственная группа *Pnma*) и размытые кольца от графита. Микроанализ и картины высокого разрешения показали, что внутренняя оболочка, толщиной 4 нм, представляет собой кристаллическую форму окисла железа, по-видимому, магнетит. Внешняя оболочка, толщиной около 3.5 нм, как и в случае кратковременного температурного воздействия, характерна для разупорядоченного графита.



Рис. 1. ПЭМ изображения продуктов разложения ферроцена при давлении 8 ГПа температуре 900°С и времени выдержки (a) – 100 с и (b) – 10000 с. На вставке показано увеличенное изображение края частицы Fe₇C₃, обозначенного белой рамкой.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-00095) в части анализа порошковых рентгенограмм, проведения мёссбауэровских и рамановских экспериментов, обработке и анализу результатов, и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН в части экспериментов по просвечивающей электронной микроскопии нанокомпозитов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Zeng H., Li J., Liu J. P., Wang Z. L., Sun S., Exchange-Coupled Nanocomposite Magnets by Nanoparticle Self-Assembly // Nature, 2002, том 420. № 6914 . C.395-398
- 2. Cho H. S., Dong Z., Pauletti G. M., Zhang J., Xu H., Gu H., Wang L., Ewing R. C., Huth C., Wang F., Shi D., Fluorescent, Superparamagnetic Nanospheres for Drug Storage, Targeting, and Imaging: A Multifunctional Nanocarrier System for Cancer Diagnosis and Treatment // ACS Nano, 2010, том 4. № 9. C.5398-5404.

- Головин Ю. И., Клячко Н. Л., Мажуга А. Г., Грибановский С. Л., Головин Д. Ю., Жигачев А. О., Шуклинов А. В., Ефремова М. В., Веселов М. М., Власова К. Ю., Усвалиев А. Д., Ле-Дейген И. М., Кабанов А. В., Новые подходы к нанотераностике: полифункциональные магнитные наночастицы, активируемые негреющим низкочастотным магнитным полем, управляют биохимической системой с молекулярной локальностью и селективностью // Российские нанотехнологии, 2018, том 13. С.3–25.
- 4. Davydov V., Rakhmanina A., Allouchi H., Autret C., Limelette P., Agafonov V., Carbon-Encapsulated Iron Carbide Nanoparticles in the Thermal Conversions of Ferrocene at High Pressures // Fullerenes, Nanotubes, Carbon Nanostructures, 2012, том 20. С. 451–454.
- 5. Reddy L. H., Arias J. L., Nicolas J., Couvreur P., Magnetic Nanoparticles: Design and Characterization, Toxicity and Biocompatibility, Pharmaceutical and Biomedical Applications // Chem. Rev., 2012, том 112. C.5818–5878.
- 6. Baskakov A. O., Lyubutin I. S., Starchikov S. S., Davydov V. A., Kulikova L. F., Egorova T. B., Agafonov V. N., Mechanism of Transformation of Ferrocene into Carbon-Encapsulated Iron Carbide Nanoparticles at High Pressures and Temperatures // Inorganic Chemistry, 2018, том 57. № 23. C.14895–14903.

СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ FE-CU НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ.

THE SYNTHESIS OF SUPPORTED BIMETALLIC FE-CU NANOPARTICLES FOR SELECTIVE HYDROGENATION OF UNSATURATED COMPOUNDS.

Стрекалова А.А.^{1,2}, Шестеркина А.А.^{1,2}, Кустов Л.М.^{1,2,3} Strekalova A.A., Shesterkina A.A., Kustov L.M. ¹ Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», anna.strelkova1994@mail.ru ² Россия, Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской Академии Наук, anastasiia.strelkova@mail.ru

³Россия, Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, Химический факультет, Imkustov@mail.ru

Разработка методов синтеза экологически безопасных и доступных катализаторов, а также их применение в важнейших процессах современной нефтехимической промышленности и тонкого органического синтеза является актуальной и важной темой в современном катализе. Возрастающий научный интерес к переходу от благородных металлов (Pd, Pt, Rh) к доступным и экологически безопасным металлам в составе катализаторов гидрирования, в частности наночастиц Fe и его оксидов, вызывает наибольшее внимание в разработке новых подходов к получению эффективных железосодержащих каталитических систем в связи с их низкой стоимостью, широкой доступностью и не токсичностью [1].

Селективное каталитическое гидрирование непредельных соединений с образованием целевого продукта алкена является одним из наиболее важных типов превращений в синтетической органической химии, в особенности, при синтезе новых химических веществ, фармацевтической продукции, биологически активных соединений, например, таких как витамины А и Е, линалоола, применяемого в парфюмерии и косметологии [2].

Нами для изучения каталитических свойств Fe-Cu катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования непредельных соединений был выбран ацетиленовый спирт диметилэтинилкарбинол (ДМЭК), а также предложены новые биметаллические каталитические системы Fe-Cu/M и в качестве сравнения

монометаллические Fe/M и Cu/M. В качестве носителей для синтеза катализаторов использовали носители SiO₂ – KCKГ (S_{yд} = 108 м² /г) и γ-AI₂O₃ (S_{yд} = 240 м² /г). Образцы Fe-5%Cu/M с различным содержанием Fe (0,5 - 5 масс.%) были получены методом последовательной пропитки по влагоемкости носителя водными растворами Cu(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃. Пропитанные образцы были высушены при 110 °C 12 часов, а затем прокалены при 350°C в атмосфере воздуха.

Исследование селективного гидрирования ДМЭК до ДМВК проводили в сравнительно мягких условиях реакции для подобных систем, при температуре до 150 °С, при давлении водорода 1.3 МПа в среде этанола, в качестве внутреннего стандарта для анализа продуктов реакции применяли декан.

Монометаллические медный, железный катализатор нанесенные на оксид кремния в условиях реакции были малоактивными и в тоже время селективность образования целевого продукта ДМВК не превышала 71%. Замена носителя на оксид алюминия в монометаллическом железосодержащем образце привело к значительному увеличению активности катализатора, однако селективность образования ДМВК оставалась невысокой 77%. Добавление меди к монометаллическому железосодержащему катализатору позволило сохранить высокую активность при этом была достигнута селективность образования целевого продукта около 90% при полной конверсии исходного спирта на прокаленном образце 0.5Fe-5Cu, нанесённом на γ-AI₂O₃. Синтезированные катализаторы были исследованы методами TПВ-H₂, РФА, ПЭМ, СЭМ, ИК-СО.

Кривая ТПВ-H₂ биметаллического 0.5Fe-5Cu/Al₂O₃ образца имеет неспецифичную область восстановления в районе более низких температур 100 - 230 °C даже по сравнению с монометаллическим 5Cu/Al₂O₃ образцом, у которого максимум кривой восстановления приходится на 230 °C. Эти данные свидетельствуют о сильном контактном взаимодействии железа и меди в данном образце, а также о влиянии оксидов железа на восстановительную способность оксидов меди. Методом просвечивающей электронной микроскопии было обнаружено, что средний размер наночастиц во всех синтезированных катализаторах менее 7 нм.

Таким образом, нами показано, что полученные новые высокоэффективные биметаллические Fe-Cu катализаторы, не содержащие в своем составе благородных металлов, являются хорошей альтернативой дорогостоящим катализаторам гидрирования на основе Pd, которые ведут процесс селективного гидрирования ацетиленовых спиртов в сравнительно мягких условиях реакции. А также обнаружен синергетический эффект взаимодействия Fe и Cu, нанесенных на активный носитель AI₂O₃, приводящий к повышению активности и селективности гидрирования диметилэтинилкарбинола.

Работа выполнена в рамках программы повышения конкурентноспособности НИТУ «МИСиС» грант № К2А-2019-025.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-33-60001.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Kelsen V., Wendt B., Werkmeister S., Junge K., Beller M., Chaudret B., The use of ultrasmall iron(0) nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of unsaturated C–C bonds // Chem. Commun, 2013, V. 49, P. 3416-3418.
- 2. Molnár Á., Sárkány A., Varga M., Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio-and stereo-selectivity // J. Mol. Catal. A. Chem., 2001, V. 173, P. 185–221.

СТРУКТУРА И ДИНАМИКА РЕШЁТКИ ТОНКИХ ПЛЕНОК ФЕРРИТА ВИСМУТА STRUCTURE AND LATTICE DYNAMICS OF BISMUTH FERRITE THIN FILMS

Стрюков Д.В.¹, Анохин А.С.¹, Павленко А.В.^{1,2}

Stryukov D.V., Anokhin A.S., Pavlenko A.V.

¹ Россия, Федеральный исследовательский центр Южный научный центр Российской академии наук, e-mail:

strdl@mail.ru

² Россия, НИИ физики ЮФУ, e-mail tolik_260686@mail.ru

В настоящее время обнаружено не очень много однофазных мультиферроиков с температурами фазовых переходов выше комнатной, среди которых наиболее известным является феррит висмута BiFeO₃ (BFO) — мультиферроик со структурой перовскита, в котором реализуются сегнетоэлектрическое (T_c ~ 1100 K) и антиферромагнитное упорядочения (T_N ~ 640 K) [1–4]. В крупнокристаллическом состоянии BFO имеет ромбоэдрическую элементарную ячейку с пространственной группой R3c. В тонких пленках BFO обнаружена достаточно высокая для сегнетоэлектрических материалов величина поляризация вдоль полярного направления [111] P_r ~ 100 мкКл/см² [3,4] и наличие ферромагнетизма ~ 1.0 µ_B на элементарную ячейку, что делает его одним из самых перспективных мультиферроиков в современном физическом материаловедении. В данной работе представлены результаты исследования структуры и динамики решетки тонких пленок BFO, выращенных на подложках MgO(001) одностадийным методом газоразрядного катодного распыления в атмосфере кислорода.

Напыление пленок BiFeO₃ осуществлялось методом высокочастотного распыления на установке «Плазма 50 СЭ» (ЦКП ЮНЦ РАН) в атмосфере кислорода на монокристаллические пластины MgO (001) толщиной 0.5 мм. Толщина пленки составляет ≈ 1.8 мкм, такая толщина позволяет избежать влияния как подложки, так и размерных эффектов на структуру полученной пленки. Рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре "ДРОН-4-07" (СиКα - излучение). Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) возбуждались поляризованным излучением аргонового лазера (λ = 514.5 нм) и регистрировались однопроходным спектрометром Renishaw, оснащенным фильтром Edge.

Поляризованные спектры КРС всех изучаемых гетероструктур были получены на образцах, точно ориентированных в соответствии с кристаллографическими осями подложки MgO так что X || [100], Y || [010] и Z || [001]. Важно подчеркнуть, что кристалл MgO не имеет КРС активных линий в частотном интервале ниже 800 см-1, поэтому наблюдаемые спектры относятся к исследуемым слоям в гетероструктуре.

На рисунке 1 представлены спектры КРС пленки BFO/(001)MgO, в различных геометриях рассеяния при комнатной температуре. Поляризованные спектры КРС данной пленки в геометриях рассеяния $Y(XX)\bar{Y}, Z(YY)\bar{Z}$ согласуются со спектрами монокристалла BFO с ромбоэдрической симметрией [5]. Наблюдается небольшое отличие значений данных частот спектральных линий для исследуемой пленки BFO от результатов, полученных на объемных монокристаллах [10,11], что может быть связано с искажением кристаллической структуры пленки BFO/(001)MgO и отличием её симметрии от ромбоэдрической. В пользу не ромбоэдрической симметрии также свидетельствует, небольшое различие в спектрах $Y(ZX)\bar{Y}$ и $Z(YX)\bar{Z}$ геометрий рассеяния, которые, согласно тензорам КРС активности, должны быть идентичны в случае ромбоэдрической структуры [5, 6]. При росте пленки на кубической подложке, такой как срез (001) оксида магния, симметрия слоя BFO должна понижаться до моноклинной или тетрагональной [7].

В случае тетрагональной структуры, ось четверного порядка (полярная ось) направлена по нормали к подложке (с-доменная пленка), и согласно правилам отбора, в геометрии рассеяния $Z(YX)\overline{Z}$ спектр КРС запрещен [8]. Однако, в нашем случае (рис.1), спектральный отклик в геометрии рассеяния $Z(YX)\overline{Z}$ содержит интенсивный спектр, сравнимый по интенсивности со спектром $Y(XZ)\overline{Y}$ геометрии. Таким образом, поляризационные характеристики спектров КРС данной пленки BFO/(001)MgO не допускают предположение о тетрагональной симметрии этой пленки. Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 1 Поляризованные спектры КРС пленки BFO/MgO при комнатной температуре

Для исследуемой пленки поляризационные характеристики спектров КРС согласуются с предполагаемой моноклинной симметрией. Однако отличие спектров недиагональных компонент $Y(ZX)\overline{Y}$ и $Z(YX)\overline{Z}$ отличаются незначительно, что может указывать на относительно небольшие моноклинные искажения в данной структуре и её близость к исходной ромбоэдрической структуре.

По результатам рентгенодифракционных исследований гетероструктур BFO/MgO (001) не обнаружено следов примесных фаз, при этом пленка BFO формируется эпитаксиально, с ориентацией всех кристаллографических осей пленки параллельно осям подложки. Из анализа полученных рентгенодифракционных данных в предположении моноклинной ячейки были определены параметры элементарной ячейки а = b = c = 0.3964 нм с точностью ± 0.0001 нм, α = β = 89.75°, γ = 90°. Пленки имеют высокое кристаллическое совершенство и малую дефектность структуры, что проявляется в очень узких линиях на θ-20 и ф сканированиях. Разориентировки кристаллографических осей незначительные и не превышают 0.7°.

Таким образом объединяя результаты анализа спектров КРС и дифракции рентгеновских лучей, симметрия элементарной ячейки — моноклинная. Сравнивая полученные параметры моноклинной элементарной ячейки с параметрами объемного материала (a = 3.965 α = 89.45°) видно, что несмотря на изменение типа симметрии с ромбоэдрической на моноклинную элементарной ячейка пленки имеет небольшую величину деформации, что проявляется только лишь в незначительных отличиях угла ромбоэдрического искажения

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания ЮНЦ РАН (тема № госрегистрации 01201354247), а также при поддержке гранта Президента РФ № МК-678.2020.2

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Scott J. F. Applications of magnetoelectrics // J. Mater. Chem, 2012, V. 22. P. 4567.
- 2. Hill N.A. Why are there so few magnetic ferroelectrics? // J. Phys. Chem. B., 2000, V. 104. I. 29. P. 6694–6709.
- 3. Das R.R., Kim D.M., Baek S.H., Eom C.B., Zavaliche F., Yang S.Y., Ramesh R., Chen Y.B., Pan X.Q., Ke X., Rzchowski M.S., Streiffer S.K. Synthesis and ferroelectric properties of epitaxial BiFeO3 thin films grown by sputtering // Appl. Phys. Lett., 2006, V. 88. P. 242904.
- 4. Li J., Wang J., Wuttig M., Ramesh R., Wang N., Ruette B., Pyatakov A.P., Zvezdin A.K., Viehland D. Dramatically enhanced polarization in (001), (101), and (111) BiFeO3 thin films due to epitaxial-induced transitions // Appl. Phys. Lett., 2004, V. 84. P. 5261–5263.
- 5. Fukumura H., Matsui S., Harima H., Takahashi T., Itoh T., Kisoda K., Tamada M., Noguchi Y., Miyavama M. Observation of phonons in multiferroic BiFeO3 single crystals by Raman scattering. J. Phys.:Condens. Matter, 2007, V. 19. P. 365224-1 365224-7.
- 6. Palai R., Schmid H., Scott J. F., Katiyar R. S. Raman spectroscopy of single-domain multiferroic BiFeO3 // Phys. Rev. B., 2010, V. 81. P. 064110-1 064110-7.
- 7. Iliev M.N., Abrashev M.V., Mazumdar D., Shelke V., Gupta A. Polarized Raman spectroscopy of nearlytetragonal BiFeO3 thin films // Phys. Rev. B., 2010, V. 82. P. 014107-1 - 014107-5.
- 8. Loudon R. The Raman effect in crystals // Adv. Phys., 2006, V. 13. P. 423-482.

ГИСТЕРЕЗИС ПОДВИЖНОСТИ ТРОЙНЫХ СТЫКОВ ПРИ РОСТЕ ЗЁРЕН HYSTERESIS TRIPLE JUNCTION MOBILITY AT THE GRAIN GROWTH

Сурсаева В.Г.

Sursaeva V.H.

Институт физики твердого тела, РАН, Черноголовка, Московская область, 142432, Россия

Работа выполнена на индивидуальных специально приготовленных границах и тройных стыках Рис.1. Изучено стационарное движение тройных стыков в ходе изотермических отжигов при последовательном нагреве и охлаждении. Приводятся экспериментально полученные значения:

- 1. Температуры компенсации при движении индивидуальных границ зёрен и тройных стыков.
- 2. Температуры перехода от стыковой кинетики с граничной при движении тройных стыков.
- 3. Температуры зернограничных фазовых переходов.

Делается вывод, что зернограничные фазовые переходы определяют для тройных стыков смену стыковой кинетики на граничную и равенство подвижности границ с разными кристаллографическими параметрами.

Тройные стыки с достраиваемой малоугловой границей движутся по стыковой кинетике. Гистерезис стыковой подвижности не проявляется при движении таких стыков. Тройные стыки с большеугловыми границами демонстрируют переход от стыковой кинетики к граничной при T=370C. При движении тройного стыка по граничной кинетике выше 370C наблюдался гистерезис зернограничной подвижности. Рис.2. (**—**) точки 1-3 соответствуют значениям подвижности, полученной в ходе изотермического отжига по схеме ступенчатого нагрева, а (•) точки 4-11 по схеме ступенчатого охлаждения. Наблюдается сильное отклонение от Аррениусовской зависимости зернограничной подвижности и гистерезис зернограничной подвижности. На температурной зависимости подвижности, полученной в ходе изотермических отжигов по схеме ступенчатого

охлаждения (точки 4-11) можно выделить два участка. При отжигах 4-7 значения подвижности меняются незначительно. При отжигах 8-12 наблюдается резкое снижение подвижности на два порядка. Видно, что линия зернограничной подвижности идёт значительно выше, чем при ступенчатом нагреве. Заметим, что линии зернограничной подвижности, полученные по схеме ступенчатого нагрева (точки 1-3) и охлаждения (точки 4-8), идут параллельно со смещением по температуре на 30°С, а по подвижности на 1,5 порядка.





Рис. 1 Видеокадр тройного стыка с границами наклона [1120] и углами разриентации 30° 30° 60°. Ширина среднего зерна 300 мкм

Рис. 2 Температурная зависимость подвижности тройного стыка с границами наклона $\begin{bmatrix} 10\ \overline{1}\ 0 \end{bmatrix}$ и углами разориентации 20° 40°,60°

Работа выполнена в рамках госзаказа и при частичной финансовой поддержке РФФИ (грант № 19-03-00168).

ЭПИТАКСИЯ GE/SI СЛОЕВ НА SI/SIO₂/SI (100) EPITAXY OF GE/SI ON SI/SIO2/SI (100)

Сушков А.А., Павлов Д.А., Денисов С.А., Чалков В.Ю. Sushkov A.A., Pavlov D.A., Denisov S.A., Chalkov V.Yu.

Россия, Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, sushkovartem@gmail.com

Сформированы и исследованы буферные слои Ge/Si на подложках Si/SiO₂/Si (100) (КНИ) при разных температурах роста. Слой Si выращен с помощью молекулярно-пучковой эпитаксии, а слой Ge получен методом «горячей проволоки». Структурные исследования проведены с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JEM-2100F (200кВ). Перспектива создания подобных структур сводится к наращиванию на них высокого кристаллического и оптического качеств лазерных структур, которые будут совместимы с кремниевой радиационно-стойкой КМОП-технологией.

Изображения поперечного среза гетероструктур КНИ, полученные с помощью высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), демонстрируют близкую к атомарно-гладкой поверхность приборного слоя Si. На ПЭМ-изображениях поперечного среза гетероструктур КНИ не было обнаружено контраста, связанного с дефектами. Эти результаты указывают на то, что кристаллическое качество гетероструктуры КНИ не уступает таковому для подложки Si, на которой уже создают лазерные структуры на основе полупроводников группы A³B⁵ через буферные слои Ge/Si [1]. В ходе работы продемонстрированы сложности, которые возникают в процессе роста Ge/Si слоев на КНИ. Радиационно-стойкая гетероструктура КНИ, по сравнению с объемной Si-подложкой, имеет приборный слой Si, который изолирован от подложки Si скрытым

слоем SiO₂. Как известно, поверхность Si подвержена интенсивному окислению на воздухе с образованием аморфного материала — диоксида кремния. Для того чтобы убрать SiO₂ с поверхности подложки проводят ее отжиг и рост буферного слоя Si в вакууме. Экспериментальным путем была найдена оптимальная температура отжига подложки Si, которая составляет 1200°C [2]. Хотя такой температурный режим способствует устранению оксида с поверхности, он отрицательным образом сказывается на скрытом слое SiO₂ гетероструктуры KHИ. Следовательно, температуру отжига KHИ следует снижать. Исследование поперечного среза гетероструктур Ge/Si/KHИ показало, что отжиг подложки KHИ при температуре 900°C не полностью устраняет с поверхности KHИ диоксид кремния, но при этом сохраняет скрытый в KHИ слой SiO₂. Оставшийся после отжига на поверхности KHИ диоксид кремния способствует нарушению сплошности буферного слоя Si, выращенного на KHИ при температуре роста 800°C. Уменьшение температуры роста буферного слоя Si с 800°C до 600°C привело к формированию сплошного буферного слоя Si. Релаксация упругих напряжений в процессе эпитаксиального роста слоя Ge на Si происходила с образованием преимущественно таких дефектов как дислокации, которые прорастали к поверхности.

Несмотря на то, что в данной работе удалось подобрать такие температуры отжига КНИ и роста буферного слоя Si, при которых сохраняется скрытый в КНИ слой SiO₂ и формируются сплошные Ge/Si буферные слои, тем не менее, требуются дальнейшие исследования, с целью уменьшить число дислокаций, зародившихся на гетерогранице Ge/Si и прорастающих к поверхности структуры Ge/Si/КНИ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 18-72-10061).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Aleshkin V.Ya., Baidus N.V., Dubinov A.A., Fefelov A.G., Krasilnik Z.F., Kudryavtsev K.E., Nekorkin S.M., Novikov A.V., Pavlov D.A., Samartsev I.V., Skorokhodov E.V., Shaleev M.V., Sushkov A.A., Yablonskiy A.N., Yunin P.A., Yurasov D.V. Monolithically integrated InGaAs/GaAs/AlGaAs quantum well laser grown by MOCVD on exact Ge/Si(001) substrate // Appl. Phys. Lett., 2016, volume 109. No 061111.
- 2. Перевозчиков В.А., Скупов В.Д., Шенгуров В.Г. Термическая очистка поверхности Si // Поверхность. Физика, Химия, Механика, 1991. № 10. С. 154-156.

ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНЫХ ЗОЛЕЙ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ДИОКСИДА ГАФНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОТЕРМАЛЬНОГО СИНТЕЗА

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NANO-CRYSTALLINE HAFNIUM DIOXIDE AQUEOUS SOLS

Таран Г.С., Баранчиков А.Е., Жижин К.Ю.

Taran G.S., Baranchikov A.E., Zhizhin K.Yu.

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия, a.baranchikov@yandex.ru

Материалы на основе диоксида гафния находят широкое применение в различных областях благодаря уникальным физическим свойствам HfO₂. Особенно важными с точки зрения практического применения наноматериалов на основе HfO₂ являются характерное для атомов гафния высокое сечение захвата тепловых нейтронов, эффективное поглощение рентгеновского излучения, высокая радиационная устойчивость, а также низкая токсичность. Благодаря этому нанокристаллический HfO₂ рассматривается в качестве основы для создания тераностических препаратов для лучевой терапии опухолевых заболеваний. Для применения в составе биомедицинских композиций частицы HfO₂ должны обладать достаточно малым размером для обеспечения заданной локализации наночастиц в организме, а также их эндоцитоза. К тому же, допирование диоксида гафния различными редкоземельными элементами, позволяет использовать его в качестве люминесцентной матрицы. Целью настоящей работы явилась разработка метода получения водных золей нанокристаллического HfO₂, стабилизированного биосовместимыми органическими соединениями (декстраном, поливинилпирролидоном, полиэтиленгликолем, лимонной кислотой), основанной которого стала IT обработка аморфного гидратированного HfO₂ при температурах до 260°C.

Синтез нанокристаллического HfO₂ проводили в несколько этапов. Рентгеноаморфный гидратированный HfO₂ получали путем смешения раствора HfCl₄ с водным раствором аммиака и дальнейшим центрифугированием. Полученный осадок смешивали с дистиллированной водой или с 1 M растворами NaOH или NaCl и подвергали гидротермальной обработке при температурах 120°, 160°, 220°, 260°C в течение 1 или 7 суток. Золи нанокристаллического диоксида гафния получали ультразвуковой обработкой осадков HfO₂ в водных растворах различных стабилизаторов. Так же по аналогичной схеме проводили допирование HfO₂ европием. Для этого к раствору HfCl₄ добавляли раствор Eu(NO)₃·6H₂O в различных соотношениях (5% атм Eu, 10% атм Eu, 15% атм Eu).

По результатам работы было проанализировано влияние наличия допанта, минерализатора, температуры и продолжительности гидротермальной обработки на фазовый состав и размер кристаллитов диоксида гафния, формирующегося из рентгеноаморфного гидратированного диоксида гафния. Было установлено, что размер кристаллитов HfO₂, полученного в щелочной среде, в 2–3 раза меньше размера кристаллитов HfO₂, полученного в щелочной среде, в 2–3 раза меньше размера кристаллитов HfO₂, полученного в нейтральной среде и составляет ~8 нм при синтезе в течение 1 сут вне зависимости от температуры гидротермальной обработки. Показано, что диспергирование нанокристаллического HfO₂, полученного гидротермальным методом, в воде в присутствии декстрана и поливинилпирролидона в условиях ультразвуковой обработки приводит к получению стабильных золей нанокристаллического HfO₂. Таким образом, в данной работе предложена простая методика получения водных золей нанокристаллического диоксида гафния с использованием биологически совместимых стабилизаторов, пригодных для дальнейшей оценки их биологической активности.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (18-13-00459) с использованием оборудования ЦКП ФМИ ИОНХ РАН, функционирующего при поддержке государственного задания ИОНХ РАН в области фундаментальных научных исследований.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ И ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ В ВЫСОКОИНДУКЦИОННЫХ ПЛЕНКАХ СИСТЕМ FE-TI-B И FE-ZR-N, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ

INVESTIGATION OF THE NANOCRYSTALLINE STRUCTURE AND RESIDUAL STRESSES IN HIGH-INDUCTION FILMS OF FE-TI-B AND FE-ZR-N SYSTEMS OBTAINED BY MAGNETRON SPUTTERING

Теджетов В.А.¹, Шефтель Е.Н.¹, Щетинин И.В.², Харин Е.В.¹, Усманова Г.Ш.¹, Кирюханцев-Корнеев Ф.В.² Tedzhetov V.A., Sheftel E.N., Shchetinin I.V., Harin E.V., Usmanova G.Sh., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V. ¹ Россия, ИМЕТ РАН, vtedzhetov@imet.ac.ru

² Россия, НИТУ МИСИС

В работе методом рентгеновской дифрактометрии (РД) исследована нанокристаллическая структура и остаточные напряжения пленок составов Fe₉₈₀O_{2.0}, Fe_{97.5-90.0}Ti_{0.5-2.9}B_{0.5-5.3}O_{1.5-1.8} и Fe_{90.4-86.0}Zr_{2.9-4.3}N_{4.7-6.7}O_{2.0-2.9}, полученных реактивным магнетронным напылением с последующим одночасовым отжигом в вакууме (1-3·10⁻⁴Па) при температурах 200-600°C, характеризующихся высокой индукцией насыщения [1,2].

Исследования фазово-структурного состояния осуществлялись на дифрактометре Rigaku Ultima IV, оснащенном графитовым монохроматором, в геометрии Брэгга-Бретано, используя CuKα-излучение, в диапазоне углов 20 20-120°, с шагом 0,2-0,4°. Для первоначальной обработки экспериментальных данных, качественного и количественного фазового анализа был задействован пакет программ [3], использующий полнопрофильный анализ по методу Ритвельда. По рентгеновским дифрактограммам были определены фазовый состав, объемные доли кристаллических фаз, их периоды решетки и тонкая структура пленок (размер области когерентного рассеяния, соответствующий размеру зерна, и среднеквадратичная микродеформация Гаусса кристаллической решетки на масштабе зерна). Для уменьшения влияния погрешности определения межплоскостных расстояний, периоды решетки были рассчитаны по положению центров тяжести большеугловых линии фаз с использованием Фойгт-аппроксимации. Определение величины и знака остаточных напряжений о проводили методом «sin²ψ», измеряя изменение положения большеугловой линии (211) αFe при значениях угла наклона ψ= 0, 20.7, 30.0, 37.8, 45.0, 52.2 и 60.0°. Для уменьшения погрешности определения о в качестве рентгеновского источника использовалось CrKα – излучение, позволяющее фиксировать рефлексы (211) на больших углах 20~156°.

Дифракционная картина всех исследованных пленок в исходном состоянии содержит по меньшей мере два рефлекса (110) и (211), локализованных на углах 20, близких к линиям фазы αFe, но несколько смещённых в малоугловую область 20 (Pис.1). Это свидетельствует об образовании ОЦК твердого раствора Ti/Zr,N в αFe, период решетки которого достигает 2,885 Å (Fe₉₄₄Ti₂₀B₁₉O_{1.7}) и 2,904 Å (Fe_{90.4}Zr₂₉N_{4.7}O₂₀), что существенно превышает значения для массивного αFe (2,866Å). На дифрактограммах пленок Fe₉₀₀Ti₂₉B_{5.3}O_{1.8} и Fe₈₆₀Zr_{6.7}N₂₉O₂₀, содержащих наибольшее из исследованных количество легирующих элементов (Ti,B и Zr,N) идентифицированы рефлексы от дополнительных (объемная доля не более 0,4) фаз – Fe₂B, Fe₄N, соответственно (Рис.1). Исследованные пленки являются нанокристаллическими (размер зерна от 2 до 46 нм), и характеризуются достаточно высокой степенью микродеформации зерен (0,1-0,3%).

Показано, что отжиг приводит к обеднению ОЦК твердого раствора легирующими элементами, о чем свидетельствует уменьшение периода решетки ОЦК фазы до значений близких к 2,866 Å и практически не влияет на размер зерна этой фазы. Фазовый состав и объемное соотношение фаз во всех пленках остается неизменным в диапазоне температур (200-500°C). В пленках Fe₈₆₀Zr_{6.7}N_{2.9}O_{2.0} после отжига при 600°C образуется трехфазная структура (α Fe+Fe₃N+ZrO₂).



Рис.1 – Рентгеновские дифрактограммы исследованных пенок в исходном состоянии

Установлено, что в исходном состоянии во всех исследованных пленках формируются значительные сжимающие остаточные напряжения (вплоть до ~ 1,5 ГПа, Рис.2), которые обусловлены с одной стороны разницей коэффициентов теплового расширения пленки и подложки, а с другой собственными напряжениями, возникающими в объеме пленки вследствие появления дефектов в процессе её осаждения. Отжиг приводит к уменьшению величины сжимающих напряжений, а в пленках Fe_{90.0}Ti_{2.9}B_{5.3}O_{1.8} и Fe_{90.4}Zr_{2.9}N_{4.7}O_{2.0} к изменению знака напряжений на «+» (растягивающие).

По результатам исследований пленки Fe-Ti-B и Fe-Zr-N, характеризуются в зависимости от элементного состава однофазной или двухфазной нанокристаллической структурой. Показано, что подбор режима вакуумного отжига позволяет уменьшить величину сжимающих (в исходном состоянии) остаточных напряжений до нулевых значений, и тем самым устранить один из факторов, ухудшающих магнитомягкие свойства материала.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (18-03-00502А).



Рис.2 – Зависимость остаточных напряжений в пленках от температуры отжига

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., Harin E.V., Kiryukhantsev-Korneev F.V., Usmanova G.Sh., High-induction nanocrystalline soft magnetic Fe_xTi_yB_z films prepared by magnetron sputtering // Phys. Status Solidi C, 2016, V.13, No. 10-12, pp.965-971.
- Sheftel E.N., Tedzhetov V.A., Harin E.V., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Titova A.O., Phase Composition, Structure, and Magnetic Properties of Fe–Zr–N Films Produced by Magnetron Sputtering of Heated Target // Inorganic Materials: Applied Research, 2016, Vol.7, No.2, pp.266–271.
- 3. Shelekhov E.V., Sviridova T.A., Programs for X-ray analysis of polycrystals // Metal Science and Heat Treatment, 2000, V.42, No. 7-8, pp. 309-313

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАГНИТНЫХ ОКСИДОВ NANOSTRUCTURED MAGNETIC OXIDES AS FUNCTIONAL MATERIALS

Телегин А.В., Сухоруков Ю.П., Мостовщикова Е.В., Гижевский Б.А. Telegin A.V., Sukhorukov Yu.P., Mostovshchikova E.V., Gizhevskii B.A. Россия, Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург, 620137, С. Ковалевской 18,

telegin@imp.uran.ru

Спинтроника — интенсивно-развивающийся современный раздел электроники, занимающийся изучением спинового транспорта в контактных структурах, композитах и многослойных пленках. Как правило, современные устройства спинтроники имеют субмикронные размеры хотя бы в одном измерении и могут быть отнесены к наноматериалам. При уменьшении размеров до нанометрового масштаба (тонкоплёночные структуры, нанопорошки и нанокерамика) наблюдается, в том числе благодаря и квантовым эффектам, изменение основных

фундаментальных характеристик материала: температура плавления и температура Кюри, ширина запрещенной зоны и т.д. Нанокристаллические материалы на основе магнитных полупроводников, представляют особый интерес как для физики, так и для практических применений, что обусловлено появлением кардинально новых качеств материала в наносостоянии за счет тесной взаимосвязи и проявления аномалий спин-зависящих магнитных, транспортных и оптических свойств. В настоящей работе будет представлен обзор экспериментальных и технических решений, полученных в области создания и исследования влияния особенностей наносостояния на спин-транспортные и магнитооптические свойства магнитных оксидов.

Например, рассмотрены механо-физические методы синтеза наноматериалов (размол в шаровой мельнице, кручение под давлением [1]) на основе двойных и тройных соединений, таких как: CuO, Mn₃O₄, La₁₋ _xA_xMnO_{3+y}, FeBO₃, Y₃Fe₅O₁₂.



Рис.1 Высокоплотная нанокерамика, полученная: 1 — методом сферически сходящихся ударных волн (магнитный полупроводник CuO), 2 — методом цилиндрического взрывного нагружения (LaMnO_{3+y}), 3 — методом статического давления со сдвигом (Y₃Fe₅O₁₂)

Преимуществом данных методик является относительная простота реализации, сочетание наноизмельчения и уплотнения материала в едином процессе, возможность получения высокоплотных (~96 %) стабильных материалов и отсутствие внешних загрязнений. Высокоплотная нанокерамика и нанокомпозиты оптического качества могут заменить монокристаллы и гибко варьировать температурный и спектральный рабочий диапазон рабочих элементов [2].

Исследована эволюция структурных, магнитных, электрических, оптических и магнитооптических свойств исходных и наноструктурированных магнетиков (тонкие пленки, нанокомпозиты и нанокерамика) с разным уровнем дефектности [3,4]. Результаты оптических и СВЧ-исследований указывают на определяющую роль дефектов стехиометрии, зарядовой и структурной неоднородности и экранирования в формировании особенностей электронной и магнитной структуры оксидных нанокерамик при размерах нанокристаллитов вне пределов проявления квантового размерного эффекта. В частности, в нанооксидах получены величины магнитооптических эффектов, сопоставимые с данными для объемных материалов [5]. В нанокерамиках ЖИГ показана возможность модулирования появление спектра СВЧ-поглощения от уровня деформации [6], в нанооксидах меди получен заметный сдвиг края поглощения на 0.5 эВ [7].

В наноструктурированных пленках магнитных оксидов обнаружены два различных механизма магнитосопротивления, разделенных температурной областью существования, а также заметный высокочастотный отклик в виде эффектов магнитопоглощения света в ИК-области спектра [8]. Переход в наносостояние зарядово- и магнитно-неупорядоченных сильнолегированных манганитов приводит к разрушению зарядового упорядочения и проявлению к появлению сложных температурных и спектральных аномалий в намагниченности и поглощении света за счет изменения электронной плотности состояний при наноструктурировании [9]. Полученные магнитооптические эффекты в нанокерамиках и нанокомпозитах удовлетворительно описываются в приближении теории эффективной среды.

Таким образом, рассмотренные магнито-оксидные нанокерамики и нанокомпозиты могут быть рассмотрены в качестве новых функциональных материалов для ИК-оптоэлектроники и устройств спинтроники и магноники.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России («Спин», № АААА-А18-118020290104-2), при поддержке программы Уро РАН № 18-10-2-37.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Гижевский Б.А., Галахов В.Р., Козлов Е.А., Эффекты ударно-волнового воздействия в оксидах // Петрология, 2012, том 20. № 4. С.351-366.
- 2. Телегин А.В., Сухоруков Ю.П., Бессонов В.Д., Ганьшина Е.А., Способ модуляции оптического излучения // Патент на изобретение № 2497166. Бюллетень № 30 от 27.10.2013.
- 3. Telegin A.V., Gizhevskii B.A., Nomerovannaya L.V., Makhnev A.A., The Optical and magneto-optical properties of nanostructured oxides of 3d-Metals // J. Supercond. Nov. Magn., 2012, Vol. 25. Iss. 8. P.2683-2686.
- 4. Galakhov V.R., Mesilov V.V., Shamin S.N., Gizhevskii B.A., Skorikov N.A., Naumov S.V., Vilkov O.Yu., X-ray spectra and valence states of cations in nanostructured half-doped La0.5Ca0.5MnO3 manganite // J. of Appl. Phys. A, 2015, Vol. 118. P.649–654.
- Telegin A.V., Mostovshchikova E.V., Loshkareva N.N, Telegin A.V, Naumov S.V., Gizhevskii B.A., Naumova L.I., Large infrared magnetotransmission effect in composite and nano-composite based on Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ // J. of Appl. Phys., 2013, Vol. 113. № 17. P.17A932.
- 6. Gizhevskii B.A., Sukhorukov Yu.P., Gan'shina E.A., Loshkareva N.N., Telegin A.V., Lobachevskaya N.I., Gaviko V.S., Pilyugin V.P., Optical and magnetooptical properties of nanostructured yttrium iron garnet // Physics of the Solid State, 2009, Vol. 51. № 9. P.1836–1842.
- Гижевский Б.А., Сухоруков Ю.П., Москвин А.С. Лошкарева Н.Н., Мостовщикова Е.В., Ермаков А.Е., Козлов Е.А., Уймин М.А., Гавико В.С., Аномалии оптических свойств нанокристаллических оксидов меди СuO и Cu₂O в области края фундаментального поглощения // ЖЭТФ, 2006, том 129. С.336-342.
- 8. Telegin A.V., Barsaume S., Bessonova V.A., Sukhorukov Yu.P., Nosov A.P., Kimel A.V., Gan'shina E.A., Yurasov A.N., Lysina E.A., Magnetooptical response to tunnel magnetoresistance in manganite films with a variant structure // J. Magn. Magn. Mater. 2018, Vol. 459. P.317–321.
- Loshkareva N.N., Mostovshchikova E.V. Korolyov A.V., Naumov S.V., Gizhevskii B.A., Solin N.I., Naumova L.I., Telegin S.V., Elokhina L.V., Magnetism and infrared magnetotransmission of Nd_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ manganite in nanostate // JMMM, 2013, Vol. 341. P.49-55.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ И ЦИНКА SYNTHESIS OF GELOUS EUROPIUM AND ZINC COORDINATION COMPOUNDS

Теплоногова М.А.¹, Баранчиков А.Е.², Шмелёв М.А.²

Teplonogova M.A., Baranchikov A.E., Shmelev M.A.

¹ Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, m.teplonogova@gmail.com ² Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова, a.baranchikov@yandex.ru

Аэрогели представляют собой уникальный класс высокопористых твердофазных материалов, характеризующихся высокой удельной площадью поверхности. Благодаря своим уникальных физикохимическим свойствам они являются перспективной основой для создания новых высокоэффективных каталитических и сенсорных материалов. Как правило, аэрогели создают на основе неорганических оксидных, органических или углеродных матриц, при этом информация об аэрогелях на основе координационных соединений металлов на сегодняшний день фактически отсутствует.

Настоящая работа направлена на синтез нового класса аэрогелей — аэрогелей на основе координационных соединений металлов.

Нами установлен необычный факт образования гелей в растворах в ацетонитриле, содержащих пентафторбензоаты цинка, кадмия и европия и фенантролин, триэтиламин, диаминоэтан или диазабициклооктан (DABCO). Проанализировано влияние концентрации Eu(C₆F₅COO)₃ и Zn(C₆F₅COO)₂ и мольного избытка лиганда (триэтиламин, DABCO, фенантролин) по отношению к пентафторбензоату металла на скорость образования лиогелей. Установлено, что в системе «Eu(C₆F₅COO)₃/DABCO» как увеличение концентрации металла, так и увеличение мольного избытка DABCO приводит к увеличению скорости гелеобразования. В этой системе при комнатной температуре удалось получить лиогели менее чем за 20 ч. Кроме того, нагрев реакционной смеси до 75°C позволил сократить продолжительность гелеобразования до 15 мин.

Получены образцы аэро- и ксерогелей из лиогелей, синтезированных в системе «Eu(C₆F₅COO)₃/DABCO». Независимо от концентрации и мольного соотношения реагентов, все твердофазные образцы являются рентгеноаморфными, а по данным растровой электронной микроскопии, имеют пористую структуру. Методом низкотемпературной адсорбции азота по модели ВЕТ была определена удельная площадь поверхности, которая составила 220 м²/г, что является характерным значением для аэрогелей. Согласно результатам РСМА, в образцах присутствуют европий, углерод и кислород, однако отсутствует фтор. В спектрах испускания люминесценции полученного аэрогеля присутствуют полосы, характерные для Eu³⁺, а также полосы, соответствующие органической составляющей соединения.

В ходе работы выявлены условия получения лиогелей в системах «Eu(C₆F₅COO)₃/триэтиламин», «Eu(C₆F₅COO)₃/DABCO», «Zn(C₆F₅COO)₂/фенантролин». Установлено, что увеличение концентрации пентафторбензоатов европия, а также увеличение мольного избытка лиганда (DABCO и триэтиламин) способствуют увеличению скорости процесса гелеобразования. Оптимизированы условия получения прозрачных лиогелей в системе «Zn(C₆F₅COO)₂/фенантролин». Сверхкритическая сушка лиогеля, полученного в системе «Eu(C₆F₅COO)₃/DABCO» позволяет получить монолитный аэрогель с высокой удельной площадью поверхности (220 м²/г).

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-29-06014.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ПОВЕРХНОСТИ СВЕРХУПРУГОГО ТИТАНОВОГО СПЛАВА ДЛЯ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ FORMATION OF SILVER NANOPARTICLES ON THE SURFACE OF THE SUPERELASTIC TITANIUM ALLOY FOR MEDICAL USE

Теплякова Т.О., Попова Д.В., Конопацкий А.С.

Teplyakova T.O., Popova D.V., Konopatsky A.S.

Россия, «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», teplyakova.to@mail.ru

В настоящее время одними из наиболее распространенных материалов, используемых в качестве медицинских имплантатов, являются сплавы на основе титана, обладающие эффектом сверхупругости, который способствует улучшению биомеханической совместимости с костной тканью. Тем не менее, при проведении операции могут возникать воспалительные процессы, сопровождающиеся образованием на поверхности металла бактериальной пленки. Наночастицы серебра (AgNPs) являются наиболее перспективным материалом, который способен обеспечить антибактериальный эффект на поверхности имплантата. В связи с этим, актуальной задачей является обработка поверхности сверхупругих титановых сплавов наночастицами серебра для обеспечения антибактериальных свойств.

В настоящей работе объектом исследования был выбран сверхупругий титановый сплав Ti-18Zr-15Nb. Поверхность всех образцов подвергалась шлифовке и полировке, после чего часть образцов была протравлена в растворе «Пираньи» (98% раствор H₂SO₄, 30% раствор H₂O₂, соотношение 3:1) в течение 1часа 30 минут. На поверхности, полученных данным способом образцов, были сформированы AgNPs. В качестве метода синтеза был использован полиольный процесс. Средой синтеза был выбран полиэтиленгликоль (ПЭГ), источником серебра - водный раствор AgNO₃. Формирование наночастиц серебра было проведено в условиях ультрафиолетового облучения.

Исследование особенностей морфологии и распределения наночастиц серебра по поверхности образцов было проведено методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Для оценки антибактериальных свойств была использована антибиотикочувствительная культура E.Coli при 37°С в течение 24 часов.

Полученные результаты СЭМ позволили установить, что для образцов, не обработанных травлением, средний размер частиц колеблется в пределах 16-20 нм. Средний размер наночастиц серебра в образцах, обработанных раствором «Пираньи», составляет примерно 12-14 нм, что схоже с размером частиц в образцах, не подверженных травлению. Таким образом, можно говорить о достаточно узком разбросе размерных характеристик и о формировании однородного покрытия. Также было установлено, что образцы, подвергнутые травлению, имеют характерные поры в структуре поверхности. Значения диаметров таких пор достигает 20 нм. Соответственно, можно предположить, что частицы серебра, имеющие размеры до 20 нм могут встраиваться внутрь поры, что может привести к лучшей адгезии серебра к поверхности образца.

Исследования антибактериальных свойств показали, что образцы с поверхностью, модифицированной наночастицами серебра, проявляют антибактериальный эффект. Концентрация клеток в растворе после 24 часов инкубации с образцами и без образцов составила 2,5*10¹⁷ и 2,8*10¹⁸ (клеток/мл) соответственно.

По полученным результатам можно сделать вывод, что описанная методика позволяет добиться равномерного распределения частиц серебра для обеспечения антибактериального эффекта поверхности биосовместимых сплавов для медицинских имплантатов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания (код проекта 0718-2020-0030).

ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННО-ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ КРЕМНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗМЕЛЬЧЕНИЕМ ПОРИСТЫХ ПЛЕНОК КРЕМНИЯ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ ВЫСУШИВАНИЯ A STUDY OF ELECTRON-ENERGY STRUCTURE OF SILICON NANOPARTICLES OBTAINED BY GRINDING OF POROUS SILICON FILMS UNDER VARIOUS DRYING CONDITIONS

Титова С.С., Коюда Д.А., Цурикова У.А., Чувенкова О.А., Паринова Е.В., Чумаков Р.Г., Лебедев А.М., Осминкина Л.А., Турищев С.Ю.

Titova S.S., Koyuda D.A., Tsurikova U.A., Chuvenkova O.A., Parinova E.V., Chumakov R.G., Lebedev A.M., Osminkina L.A., Turishchev S.Yu.

Россия, Воронежский государственный университет, e-mail: koyuda@phys.vsu.ru

Наночастицы пористого кремния (PSi NPs), в отличие от других наноразмерных структур, обладают рядом отличительных свойств. Одной из особенностей PSi NPs является фотолюминесценция в видимой области спектра при комнатной температуре, что неоднократно было подтверждено в ряде работ. Пористый кремний имеет широкий диапазон удельного сопротивления, диэлектрической проницаемости и показателя преломления, обладает различной степенью пористости. Все свойства PSi NPs во многом зависят от качеств исходного кремния, параметров электрохимического травления пластин монокристаллического кремния с-Si, высушивания полученных в процессе ультразвукового измельчения пористого слоя PSi NPs, способов и режимов их импрегнации. Кроме фотолюминесценции можно выделить такие необычные свойства, как биодоступность, биодеградируемость, биосовместимость, сенсибилизацию и низкая цитотоксичность. Благодаря своим свойствам функциональные наночастицы кремния PSi NPs могут применяться как в электронике (в качестве светоизлучающих структур, фотодетекторов, световодов, интегральных конденсаторов и т.д.), так и в биомедицинском аспекте, в том числе тераностике различных заболеваний. В виду потенциальной возможности использовать PSi NPs в биомедицине актуально подобрать оптимальные условия и способы их получения. Поэтому применение прямых экспериментальных методов высокоточной диагностики состава и структуры, атомного и электронного строения таких материалов безусловно востребовано.

В работе исследовано два типа образцов PSi NPs, отличных по способу высушивания. Первые были подготовлены в сушильном шкафу – AD PSi (air drying), вторые были подвержены лиофильной сушке – FD PSi (freeze drying). Для исследования специфики локального атомного окружения, электронного строения и состава использовался метод спектроскопии ближней тонкой структуры края рентгеновского поглощения (XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure). Для получения спектров XANES (возбуждения остовного L₂₃ уровня атомов кислорода) использовалось высокоинтенсивное излучение установок класса «мегасайенс» – синхротронных источников, что позволило варьировать энергию квантов рентгеновского излучения без потерь в интенсивности. Эксперимент проводился на станции НАНОФЭС синхротрона НИЦ «Курчатовский институт». Глубина информативного слоя составляла ~ 5 нм для Si L_{2,3} спектров и ~ 10 нм для O K спектров.

Si L_{2,3} спектры XANES экспериментальных образцов наночастиц кремния имели похожее распределение основных спектральных особенностей, характерных для оксида кремния, что объясняется формированием естественной пленки SiO₂. Ряд особенностей тонкой структуры спектров говорит о возможном существовании переходного слоя субоксида кремния в некотором количестве.

Существенные различия тонкой структуры и распределения основных особенностей рентгеноспектральных линий (краев поглощения) наблюдались в области края, относимого к элементарному кремнию 100-104 эВ. Спектральные особенности, относимые к этому краю, указывали на почти полное окисление в случае AD PSi, что было подтверждено схожестью со спектром SiO₂ в этом энергетическом диапазоне. Для FD PSi характер распределения тонкой структуры XANES Si L_{2.3} спектров позволил предположить присутствие

кремния в наночастицах, не подверженного окислению. Об этом свидетельствовал характерный спектральный «провал» этой области в случае образца FD PSi.

О К спектры XANES в целом подтвердили сделанные наблюдения, включая существование переходной фазы субоксида кремния. Частички кремния покрыты оксидом, в целом схожим с SiO₂.

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что сушка лиофильного типа предотвращает значительное окисление поверхности PSi NPs, по крайней мере в пределах глубины информативного слоя использованного метода. Такой результат говорит о влиянии способа сушки на поверхностные свойства и их стабильность, в том числе при длительном хранении, а также на дальнейшее взаимодействие PSi NPs при интеграции с биологическими объектами.

Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда (проект 19-72-20180).

МАГНИТОУПРАВЛЯЕМЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛОВ YBFEO₃ ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ ААОМЕТО ООМТООН ЕВ ОАТА УСТО РАСЕР ОМ УРЕГОЗ МАЛОСРУСТАЛС ГОР РИСТООАТА УСТО МАТ

MAGNETO-CONTROLLED CATALYSTS BASED ON YBFEO3 NANOCRYSTALS FOR PHOTOCATALYTIC WATER TREATMENT

Тиханова С.М.¹, Попков В.И.² Tikhanova S. M., Popkov V. I.

¹ Россия, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Московский пр., 26, Санкт-Петербург, 190013, tihanova.sof@gmail.com

² Россия, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Политехническая ул., 26, Санкт-Петербург, 194021, vip-07@yandex.ru

В настоящее время все больше внимания привлекает проблема очистки воды от органических загрязнителей. Известно, что сточные воды пищевой и текстильной промышленности содержат большое количество органических красителей, многие из которых высокотоксичны. Для удаления их из сточных вод могут быть использованы, как недеструктивные методы, при которых происходит концентрирование органических компонентов без их разложения, так и деструктивные, которые приводят к разложению органических веществ с образованием газообразных или низкомолекулярных продуктов реакции.

Эффективным методом очистки сточных вод от красителей является каталитическое окисление органических веществ пероксидом водорода [1,2], поскольку процесс можно проводить при атмосферном давлении и невысокой температуре, к тому же пероксид водорода является относительно недорогим и экологически безопасным окислителем. Окисление органических соединений активными гидроксильными радикалами, образующимися при взаимодействии пероксида водорода с катализатором, носит название процесса Фентона [3]. Гомогенные катализаторы достаточно эффективны в реакциях окисления [4], однако их существенный недостаток заключается в необходимости удаления катализатора после процесса очистки сточных вод. Указанный недостаток может быть преодолен при использовании гетерогенных катализаторов. Согласно последним исследованиям, высокую каталитическую активность проявляют ферриты редкоземельных металлов LnFeO₃ (Ln= La, Sm, Pr, Y) [4,5]. Преимущество применения подобных катализаторов заключается в том, что они обладают ярко выраженными магнитными свойствами, что потенциально облегчает их отделение от реакционной смеси приложением магнитного поля. В рамках данной работы исследована возможность получения нанокристаллов YbFeO₃ в условиях растворного горения с последующей термической обработкой, а также

проанализирована их фотокаталитическая активность в процессе разложения красителей под действием видимого света в присутствии H₂O₂.

Нанокристаллы YbFeO₃ были получены методом глицин-нитратного горения с последующей термообработкой его аморфных продуктов [7,8]. Полученные образцы исследовались методами рентгеноспектрального микроанализа (PCMA), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), и массспектрометрии (MC).

Согласно данным PCMA установлено, что состав продуктов глицин-нитратного горения соответствует ортоферриту иттербия в пределах погрешности метода. Показано, что формирование ортоферрита иттербия начинается при температуре 675°С и приводит к образованию смеси гексагональной и ромбической фаз ортоферрита. При дальнейшем увеличении температуры происходит трансформация гексагональной модификации YbFeO₃ в ромбическую, которая полностью завершается при температуре 850°С. Таким образом, установлено, что в температурном интервале 675-800°С протекает серия фазовых превращений «аморфная фаза» $\rightarrow h$ -YbFeO₃ $\rightarrow o$ -YbFeO₃, приводящая к образованию нанокристаллов однофазного ромбического ортоферрита иттербия. При температуре 700°С зафиксировано наибольшее содержание гексагональной фазы.

В заключение, проведено исследование фотокаталитических свойств образцов YbFeO₃, полученных термообработкой при 700°С и 800°С, в процессе Фентона и рассмотрена перспектива их дальнейшего использования в качестве основы эффективных магнитоуправляемых фотокатализаторов для очистки загрязненных вод.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-03-00414.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Simple and fast spectrophotometric determination of H₂O₂ in photo-Fenton reactions using metavanadate /N R.F.ogueira, M.C.Oliveira, W.C. Paterlini // Talanta, 2005. V. 66. PP. 86-91.
- 2. Removal of COD and color from hydrolyzed textile azo dye by combined ozonation and biological treatment /S.M.Souza, K.A.Bonilla, A.A. Souza // J. of Hazard. Mater., 2010. V. 179. PP. 35-42.
- 3. Chemical pathway and kinetics of phenol oxidation by Fenton's reagent/ J.A. Zazo, J.A. Casas, A.F. Mohedano // Environ. Sci. Technol., 2005. V. 39. P. 9295.
- 4. Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H₂O₂// J.Hofmann, U. Freier, M. Wecks, S. Hohmann // Appl. Cat. B: Environ., 2007. V. 70. PP. 447-451.
- 5. Synergistic photocatalytic activity of LnFeO₃ (Ln=Pr, Y) perovskites under visible-light illumination/Li Li, M. Zhang, P. Tian, W. Gu, X. Wang // Ceramics International, 2014. V. 40. PP. 13813-13817.
- 6. Enhanced visible light-responsive photocatalytic activity of LnFeO₃ (Ln = La, Sm) nanoparticles by synergistic catalysis/ L. Li, X. Wang ,Y. Zhang // Materials Research Bulletin, 2014. V. 50. PP. 18-22.
- Features of nanosized YFeO₃ formation under heat treatmentof glycine–nitrate combustion products/V. I. Popkov, O. V. Almjashev, M. P. Schmidt, S. G. Izotova, V. V. Gusarov // Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015. Vol. 60. No. 10. pp. 1193–1198.
- 8. Crystallization behavior and morphological features of YFeO₃ nanocrystallites obtained by glycinenitrate combustion / Popkov V.I., Almjasheva O.V., Nevedomskiy V.N., Sokolov V.V., Gusarov V.V. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2015. №6.

СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ АЛЮМОМАРГАНЦЕВОЙ ШПИНЕЛИ, ДОПИРОВАННОЙ ЖЕЛЕЗОМ SYNTHESIS OF NANOPOWDERS OF ALUMINUM-MANGANESE SPINEL DOPED WITH IRON

Тихонов Е.В., Шитов В.А., Осипов В.В., Подкин А.В. Tikhonov E.V., Shitov V.F., Osipov V.V., Podkin A.V. *Россия, Институт электрофизики УрО РАН, e-mail: tikhonov@iep.uran.ru*

В последние годы значительное внимание уделяется исследованиям, направленным на поиск активных сред, способных высокоэффективно генерировать излучение среднего ИК диапазона при комнатной температуре. Перспективным для этих целей представляется использование материалов шпинелевого ряда. Шпинели имеют кубическую кристаллическую решетку, обладают высокой прозрачностью в среднем ИК диапазоне, высокой теплоемкостью и хорошими механическими качествами. Ранее нам удалось синтезировать высокопрозрачную Fe:MgAl₂O₄ керамику, обладающую практически теоретической прозрачностью в области ИК диапазона- 85.6% [1] и найти условия ввода ионов железа в двухвалентные позиции [2]. Однако получить генерацию не удалось даже при криогенной температуре из-за безызлучательного расселения верхнего лазерного уровня ⁵T₂. В то же время стало понятно, что ситуацию можно улучшить использованием матриц из Fe:MnAl₂O₄. Увеличение параметра кристаллической решетки от 8.08 Å в алюмомагниевой шпинели до 8.37 Å в алюмомарганцевой позволит снизить температуру, при которой возможна генерация.

В качестве поликристаллических матриц Fe:MnAl₂O₄ предлагается использовать керамику, полученную посредством твердофазного спекания нанопорошков стехиометричного состава, синтезированных методом лазерной абляции мишени из смеси оксидов марганца, алюминия и железа. Целью настоящей работы было определение методики синтеза таких нанопорошков с помощью импульсно-периодического CO₂ лазера, а также установление особенностей их получения.

Для приготовления мишеней использовались грубые порошки Fe₂O₃, MnO и Al₂O₃ чистотой 99.95 % (OOO "ЛАНХИТ", г. Москва). Нужная пропорция достигалась путем взвешивания отдельных оксидов на электронных весах. Порошок оксида марганца предварительно отжигался для минимизации ошибки при взвешивании. Смесь оксидов перемешивалась в барабанном смесителе с наклонной осью вращения в течение 96 часов, затем она дополнительно измельчалась до микронных размеров с помощью механического измельчителя. Полученный микропорошок методом одноосного статического прессования давлением 10 МПа компактировался в цилиндры диаметром 65 мм и высотой 20 мм, которые обжигались на воздухе при температуре 1100 °C в течение 5 часов для приобретения необходимой механической прочности и впоследствии служили в качестве мишеней.

На рисунке 1 приведена блок-схема лазерного комплекса по получению нанопорошков [3,4]. Лазерное излучение CO₂-лазера с энергией в импульсе ~ 1 Дж, длительностью на полувысоте ~ 300 мкс и частотой 500 Гц фокусировалось на мишень с помощью линзы, которая также служила в качестве входного окна испарительной камеры. В результате воздействия лазерного излучения на мишень около её поверхности возникал лазерный факел, состоящий из паров мишени. Смешиваясь с окружающим воздухом, пар охлаждался и конденсировался в виде наночастиц, которые находились в испарительной камере в состоянии взвеси. Вентилятор прокачивал воздух через камеру и переносил порошок в циклон и далее в электрический фильтр, где он собирался. Воздух очищался дополнительно в механическом фильтре и возвращался в камеру. Для равномерного износа мишень вращалась и перемещалась как в горизонтальном, так и в вертикальном направлениях. Производительность получения нанопорошка 0.1масс.%Fe:MnAl₂O₄ составила 14.6 г/час.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.1 Схема получения нанопорошк

При получении нанопорошка было установлено, что результаты воздействия CO₂ лазера мало чем отличаются от полученных нами ранее результатов по абляции непрозрачных мишеней [4]. В этом случае температура паронесущего лазерного факела у поверхности мишени несколько превышает температуру кипения испаряемого вещества, а на вершине факела температура снижается до температуры плавления (конденсации) вещества. Это связано с тем, что диссипация энергии лазерного излучения уже начинается на поверхности мишени за счет многофононного процесса взаимодействия. При этом в мишени образуется кратер небольшой глубины h≈5-10 мкм, что меньше его диаметра d≈1 мм, а поверхность мишени после лазерного испарения имеет относительно гладкий рельеф.

Установлено, что частицы нанопорошка Fe:MnAl₂O₄, полученные при испарении CO₂ лазером, практически не агломерированы и имеют форму, близкую к сферической (рисунок 2).



Рис.2 Фотография наночастиц Fe:MnAI₂O₄

Для установления отклонения состава синтезированных нанопорошков от состава лазерной мишени проводился эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) с использованием спектрометра Optima 2100 DV (PerkinElmer, США). По результатам элементного анализа (Таблица 1) было выявлено заметное отклонение состава синтезированных наночастиц от состава материала лазерной мишени.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии

Таблица 1. Результаты ICP MS анализа мишени и синтезированного нанопорошка

Проба	AI	Fe	Mn
Мишень 0.1% Fe:MnAl ₂ O ₄	27.3	0.106	32.0
Нанопорошок 0.1% Fe:MnAI ₂ O ₄	23.9	0.120	35.4

Данный эффект обусловлен разностью температур плавления оксидов: у MnO температура плавления на ~475 °C меньше, чем у AI₂O₃ и поэтому нанопорошок обогащается легкоплавкой компонентой. Различию катионного состава нанопорошков и мишеней может также способствовать выдавливание жидкости и ее разбрызгивание из зоны испарения расплава, уже обедненной более легкоплавкими компонентами. Кроме того, исходный порошок Fe₂O₃ в расплаве может разлагаться до низшего оксида, что делает картину лазерного испарения смеси этих трёх оксидов ещё более сложной.

Для установления кристаллической структуры синтезированного нанопорошка проводился его рентгенофазовый анализ с помощью дифрактометра D8 DISCOVER на медном излучении (Cu Kα_{1.2} λ = 1.542 Å) с графитовым монохроматором на дифрагированном луче. Обработка выполнялась с использованием программы TOPAS 3. Полученная дифрактограмма приведена на рисунке 3, данные сведены в таблицу 2.



Рис.3 Дифрактограмма нанопорошка 0.1 масс.%Fe:MnAI₂O₄

Как показывали результаты, синтезированный нанопорошок имеет две фазы. Основная фаза — галаксит (Mn,Fe)Al₂O₄ имеет кубическую структуру с пространственной группой симметрии Fd-3m. Дополнительная фаза — гаусманит Mn₃O₄ имеет тетрагональную структуру с пространственной группой симметрии I41/amd, ее содержание 12 масс.%.

Фазовый состав	MnAl	₂ O ₄	Mn ₃ O ₄		
	Содерж.%	ОКР, нм	Содерж.%	ОКР, нм	
	88±2 24±2		12±2 12±2		
Параметры решетки	a = 8.	230	a = 5.768, c = 9.419		

Таблица 2. Результаты РФА нанопорошка 0.1 масс.%Fe:MnAl₂O₄

Полученные результаты являются достаточно оптимистичными, поскольку в составе нанопорошка проявляются состояния только с двумя валентностями Mn. При этом нежелательная фаза Mn₃O₄ может быть

устранена путем выбора начального состава испаряемой мишени. Однако, эти требования будут установлены только после синтеза образцов Fe:MnAl₂O₄ керамики из полученного нанопорошка.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 20-08-00054 А.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Osipov V.V., Shitov V.A., Maksimov R.N., Lukyashin K.E., Solomonov V.I., Ishchenko A.V., Fabrication and characterization of IR-transparent Fe²⁺ doped MgAI₂O₄ ceramics // Journal of the American Ceramic Society, 2019, vol. 102. № 8. P. 4757-4764.
- Осипов В.В., Шитов В.А., Лукьяшин К.Е., Платонов В.В., Соломонов В.И., Корсаков А.С., Медведев А.И., Синтез и исследование Fe²⁺:MgAI₂O₄ керамики для активных элементов твердотельных лазеров. // Квантовая электроника, 2019, том 49. № 1. С. 89-94.
- 3. Осипов В.В., Котов Ю.А., Иванов М.Г. Применение мощного импульсно-периодического СО2 лазера с высоким КПД для получения наноразмерных порошков // Изв. РАН. Сер. физ., 1999, том 63. № 10. С. 1968-1971.
- Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G. Samatov O.M., Lisenkov V.V., Platonov V.V. Murzakaev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I., Laser synthesis of nanopowders // Laser Physics, 2006, vol. 16. № 1. P. 116-120.
- 5. Осипов В.В., Лисенков В.В., Платонов В.В., Лазерный синтез нанопорошков в стехиометрии иттрийалюминиевого граната // Письма в ЖТФ, 2011, том 37. С. 103.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕФОРМАЦИИ НА МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА CU-CR-ZR СПЛАВА EFFECT OF DEFORMATION TEMPERATURE ON MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES OF A CU-CR-ZR ALLOY

Ткачев М. С.¹, Луговская А. С.¹, Пилипенко А. И.¹, Морозова А. И.^{1,2} Tkachev M. S., Lugovskaya A. S., Pilipenko A. I., Morozova A. I. ¹ Россия, ФГАОУ ВО НИУ «БелГУ», 1196634@bsu.edu.ru ² Россия, НИТУ «МИСиС», morozova_ai@bsu.edu.ru

Развитие электротехнической промышленности, автомобильного и авиатранспорта, высокоскоростного железнодорожного транспорта предъявляет повышенные требования к материалам для электрической сети, которые должны сочетать низкое электросопротивление с высокой прочностью, а также термической устойчивостью. Одним из перспективных способов обработки материалов является равноканальное угловое прессование (РКУП)[1]. Этот метод позволяет изготовить заготовки с наноструктурой, в том числе и из перспективных сплавов системы Cu-Cr-Zr[2,4,6]. На структуру и свойства медных сплавов существенным образом влияет температура деформации[2]. В сплавах системы Cu-Cr-Zr подробно исследовано влияние криопрокатки, в процессе которой формируется ламельная структура с поперечным расстоянием между ламелями менее 100 нм и наблюдаются тонкие двойники деформации [3]. При повышении температуры деформации при РКУП до 400-500 °С наблюдается рост твердости и электрической проводимости, что свидетельствует о протекании процессов распада пересыщенного твердого раствора и динамическом старении.[5,7,8]. Однако подробных исследований, направленых на выявление закономерностей и механизмов эволюции структуры и физико-механических свойств в зависимости от температуры РКУП проведено не было. Поэтому целью настоящей работы является исследования влияния температуры деформации на микроструктуру и свойства Cu-Cr-Zr сглавов.

В исследование был использован сплав Cu-0,3вес.%Cr-0,5вес.%Zr, который был подвергнут обработки на получение пересыщенного твердого раствора при температуре 920 °C и отжигу при температуре 450 °C в течение

1 ч.[9]. Исследование микроструктуры проводили на сканирующем электронном микроскопе, оснащенном приставкой для анализа дифракции обратно-рассеянных электронов Nova NanoSEM 450 FEI. Для анализа электронных изображений была использована программа «TSL OIM Analysis 6». Исследование механических свойств было проведено на испытательной машине Instron 5882 при комнатной температуре со скоростью перемещения траверсы 2 мм/мин. Электрическая проводимость была измерена вихретоковым методом при комнатной температуре с помощью устройства Константа K-6.

Микроструктура после РКУП при температуре 200 °C, 300 °C и 400 °C представлена на рисунке 1. 1 проход РКУП при повышенной температуре приводит к формированию малоугловых границ деформационного происхождения и развитию полос микродеформации — областей, окруженных длинными параллельными болшеугловыми границами, внутри которых с ростом степени деформации происходит формирование новых ультрамелких зерен размером менее 300-700 нм. После 2 проходов РКУП плотность деформационных полос растет, наблюдаются длинные цепочки ультрамелких кристаллитов, окруженных нерегулярными дислокационными границами с углом разориентировки 5°-15°. После 4 проходов РКУП наблюдается частичносформированная равноосная ультамелкозернистая структура с кристаллитами 300-700 нм и высокой долей большеугловых границ.



Рис. 1 Микроструктура медного сплава после 1, 2 и 4 проходов РКУП при температуре 200 °C, 300 °C и 400 °C. Серые линии — границы с углом разориентировки менее 15°, черные — более 15°

Повышение температуры деформации приводит к формированию более высокой плотности деформационных полос на ранних этапах прессования, что соответствует сильной локализации деформации при повышенной температуре РКУП. Локализация деформации способствует формированию более мелких кристаллитов и увеличению доли ультамелкозернистой структуры с ростом температуры деформации.

В таблице 1 представлены численные данные параметров микроструктуры медного сплава системы Cu-Cr-Zr после РКУП при различных температурах. С ростом степени деформации происходит значительное уменьшении среднего размера зерен со 140 мкм до 0,64-1,04 мкм после 4 проходов РКУП. Причем с ростом температуры деформации средний размер зеренной структуры снижается при аналогичном числе проходов РКУП. Плотность дислокаций, рассчитанная при помощи функции Kernel Average Misorientation, резко возрастает после деформации. Плотность дислокаций после РКУП при 200 °C-300 °C максимальна после начальных деформаций (8,7-9,7)×10¹⁴ м⁻²) и постепенно снижается с ростом числа проходов РКУП (5,4-6,2)×10¹⁴ м⁻²). В то же время, РКУП при 400 °C приходит к постепенному росту плотности дислокаций с 8,1×10¹⁴ м⁻² после первого прохода до 12,8×10¹⁴ м⁻² после 4 проходов. Отметим, что максимальная плотность дислокаций наблюдается после деформации при 400 °C. Доля большеугловых границ (БУГ), доля ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры и средний угол разориентировки границ имеют похожую тенденцию к изменению: с ростом степени и температуры деформации численные значения данных параметров увеличиваются.

Обработка		Размер	Плотность	Доля	Доля УМЗ	Средний угол	
		зерен, мкм	дислокаций, ×10 ¹⁴	БУГ структуры		разориентировки границ,	
			M ⁻²			0	
Исход	ное состояние	140	0,3	0,99	0	34	
С	1 проход	6,87	9,7	0,126	0,018	7,7	
200 °	2 проход	6,08	8,7	0,254	0,039	11,8	
	4 проход	0,87	6,2	0,456	0,308	18,0	
C	1 проход	6,17	8,9	0,183	0,018	10,1	
300 °	2 проход	2,89	9,4	0,388	0,083	17,1	
	4 проход	1,04	5,4	0,403	0,304	21,3	
00 °C	1 проход	2,68	8,1	0,318	0,069	15,4	
	2 проход	1,63	11,5	0,347	0,179	17,0	
4	4 проход	0,64	12,8	0,495	0,361	23,1	

Таблица 1. параметры микроструктуры медного сплава после	1, 2 и 4 проходов ркуп при температуре 200 °C, 300 °C	И
400 °C		

Эффект влияния температуры деформации аналогичен влиянию степени деформации на формирование микроструктуры в сплаве системы Cu-Cr-Zr: с ростом степени и температуры деформации происходит измельчение зеренной структуры, повышение плотности дислокаций, среднего угла разориентиворки границ, доли большеугловых границ и ультрамелкозернисто структуры.

Механические свойства Cu-Cr-Zr сплава после РКУП. Кривые «Напряжение — деформация» Cu-Cr-Zr сплава после РКУП при температуре 200 °C, 300 °C и 400 °C представлены на рисунке 2.



Рис. 2 Кривые «Напряжение — деформация» Cu-Cr-Zr сплава после РКУП при температуре 200 °C, 300 °C и 400 °C. Линия — исходное состояние, кружками — 1 проход, пунктирная линия — 2 прохода, пунктир с точкой — 4 прохода РКУП.

Кривая «Напряжение — деформация» в исходном состоянии характеризуется обширной областью равномерного удлинения, хорошей пластичностью. Прочностные характеристики относительно невысоки. РКУП при повышенной температуре способствует значительному упрочнению сплава и снижению его пластичности. Деформационное поведение после 1 и 2 проходов РКУП при температуре 200 °C сходно, область равномерного удлинения менее 1 %, предел текучести близок к пределу прочности. 4 прохода РКУП приводит к росту прочностных свойств. Повышение температуры деформации до 300 °C приводит к росту пластичности, а также падению прочностных свойств после 1 прохода. Дальнейшая деформация приводит к постепенному росту прочностных характеристик и увеличению равномерного удлинения образцов. РКУП при 400 °C обеспечивает высокую прочность и хорошую пластичность, наблюдается максимальное равномерное удлинение среди всех деформированных образцов и высокое деформационное упрочнение.

В таблице 2 представлены численные характеристики механических свойств медного сплава после РКУП при повышенных температурах.

Обработка		Предел	Предел	Относительное	
		текучести, МПа	прочности, МПа	удлинение, %	
Исходное состояние		140	330	39,2	
	1 проход	495	505	4,1	
°.	2 проход	505	520	6,5	
200	4 проход	545	550	6,8	
300 °C	1 проход	440	450	5,9	
	2 проход	490	510	8,2	
	4 проход	540	550	7,3	
	1 проход	425	490	15,2	
400 °C	2 проход	455	530	23,5	
	4 проход	530	570	21,8	

Таблица 2. Механические свойства медного сплава после 1, 2 и 4 проходов РКУП при температуре 200 °C, 300 °C и 400 °C

Предел текучести Cu-Cr-Zr сплава в исходном состоянии составляет 140 МПа, предел прочности — 330 МПа при относительном удлинении 39,2 %. 1 проход РКУП при температуре 200 °C обеспечивает рост предела текучести и предела прочности в 3,5 и 1,7 раз, соответственно. При этом сильно деградирует пластичность до

4,1%. С ростом температуры деформации прочностные характеристики сплава после 1 прохода РКУП снижаются до предела текучести и предела прочности 425 МПа и 490 МПа, соответственно, для РКУП при температуре 400 °C. С ростом степени деформации прочность сплава растет, при этом прирост упрочнения с ростом степени деформации максимален после РКУП при температуре 400 °C.

Предел текучести уменьшается с ростом температуры и увеличивается с ростом степени деформации в Cu-Cr-Zr сплаве. Изменение предела прочности имеет другую тенденцию. Деформация при 400 °C способствует значительному упрочнению сплава после 2 и 4 проходов РКУП, предел прочности сплава достигает максимальных значений в сравнении с другими температурами деформации и составляет 530 МПа и 570 МПа, соответственно.

Пластичность Cu-Cr-Zr сплава растет с увеличением числа проходов РКУП при температуре 200 °С и 300 °С с 4,1-5,9% до 6,8-7,3%. После РКУП при температуре 400 °С максимальная пластичность наблюдается после 2 прохода и уменьшается с увеличением числа проходов РКУП с 23,5% до 21,8%.

Электрическая проводимость Cu-Cr-Zr сплава после РКУП. Изменение электрической проводимости медного сплава после РКУП при температуре 200 °C, 300 °C и 400 °C представлены на рисунке 3.



Рис. З Влияние числа проходов и температуры деформации РКУП на электрическую проводимость Cu-Cr-Zr сплава. Кружки — РКУП при 200 °С, треугольники — РКУП при 300 °С, квадратики — РКУП при 200 °С.

В исходном состояние Cu-Cr-Zr сплав обладает относительно низкой проводимостью. РКУП при температуре 200 °C не приводит к заметному изменению проводящих характеристик вне зависимости от числа проходов. Увеличение температуры деформации до 300 °C сопровождается ростом электрической проводимости после 2 и 4 проходов. Деформация при температуре 400 °C обеспечивает значительный рост проводящих свойств во всем интервале деформаций.

В таблице 3 представлены численные значения изменения электрической проводимости Cu-Zr-Zr сплава в зависимости от числа проходов и температуры деформации РКУП.

	тояние		200 °C			300 °C			400 °C	
	Исходное сос	1 проход	2 прохода	4 прохода	1 проход	2 прохода	4 прохода	1 проход	2 прохода	4 прохода
Электропроводност ь, % IACS	47,0	48,9	49,4	48,4	49,2	51,8	52,6	53,4	56,2	64,5

Таблица 3. Электрическая проводимость медного сплава после 1, 2 и 4 проходов РКУП при температуре 200 °C, 300 °C и 400 °C

Электропроводность Cu-Cr-Zr сплава в исходном состоянии составляет 47 % IACS (% от электропроводности чистой меди). Деформация при температуре 200 °C обеспечивает изменение проводящих характеристик не более, чем на 1,5% IACS, что находится в пределах погрешности измерений. Повышение температуры деформации до 300 °C обеспечивает рост проводимости на 2,2% IACS после 1 прохода и на 5,6% IACS после 4 прохода относительно электропроводности в исходном состоянии. Деформация при температуре 400 °C обеспечивает наилучшие проводящие характеристики: после 4 проходов РКУП электрическая проводимость сплава достигает 64,5 % IACS.

Изменение проводящих свойств связано с распадом пересыщенного твердого раствора и выделением мелких дисперсных частиц в процессе деформации, которые наблюдаются в сплаве на рисунке 4.



Рис. 4 Тонкая структура медного сплава после 4 проходов РКУП при температуре 400 °C.

Выводы:

 РКУП при повышенной температуре приводит к формированию высокой плотности малоугловых границ, которые с ростом степени и температуры деформации трансформируются в большеугловые. Деформация при повышенной температуре способствует измельчению зеренной структуры и росту плотности дислокаций. Увеличение температуры РКУП аналогично повышению степени деформации и приводит к формированию частично-сформированно равноосной ультамелкозернисто структуры с размером зерен 640-870 нм, плотностью дислокаций (6,2-12,8)×10¹⁴ м⁻², долей большеугловых границ 0,4-0,5, долей ультрамелкозернистой структуры 0,3-0,4 и средним углом разориентировки границ зерен 17-23°.
- 2. РКУП при повышенной температуре привело к росту прочностных свойств и падению пластичности. Предел текучести рос с увеличением числа проходов РКУП и уменьшался с увеличением температуры деформации. Предел прочности достиг максимальных значение после деформации при температуре 400 °С и составил после 4 проходов 570 МПа. Пластичность сплавов росла с увеличением температуры деформации и составляла 15-23% после РКУП при температуре 400 °С.
- 3. Деформация при повышенной температуре приводит к росту электрической проводимости в Cu-Cr-Zr сплаве из-за деформационно-индуцированного распада пересыщенного твердого раствора. С ростом степени и температуры деформации электрическая проводимость возрастает. Максимальная электрическая проводимость наблюдается после 4 проходов РКУП при температуре 400 °C и составляет 64,5% IACS.

Автор выражает благодарность за помощь в проведении исследований центру коллективного пользования «Технологии и материалы» НИУ «БелГУ». *Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ в рамках программы Грант Президента для государственной поддержки молодых российских ученых (Соглашение № 075-15-2020-407 от 18.03.2020).*

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Валиев, Р. З. Развитие равноканального углового прессования для получения ультрамелкозернистых металлов и сплавов. Металлы, 2004, С.15-22.
- 2. Borodin, E. N., Morozova, A., Bratov, V., Belyakov, A., & Jivkov, A. P., Experimental and numerical analyses of microstructure evolution of Cu-Cr-Zr alloys during severe plastic deformation//Materials Characterization, 2019,том 156, C.109849.
- 3. R. K. Islamgaliev, K. M. Nesterov, J. Bourgon, Y. Champion, and R. Z. Valiev //J. Appl. Phys, 2014,том 115. C.194301.
- 4. Morozova, A., Mishnev, R., Belyakov, A., & Kaibyshev, R., Microstructure and properties of fine grained Cu-Cr-Zr alloys after termo-mechanical treatments. Reviews on Advanced// Materials Science,2018,том 54, C.56-92.
- 5. Li R. Et al. Optimization of the balance between high strength and high electrical conductivity in cucrzr alloys through two-step cryorolling and aging //Journal of Alloys and Compounds, 2019,том 771. C.1044-1051.
- 6. Zhang S. Et al. A high strength and high electrical conductivity Cu-Cr-Zr alloy fabricated by cryorolling and intermediate aging treatment //Materials Science and Engineering, 2017,том 680. С.108-114.
- Kommel L., Baroninš J. Dependance of Wear of Cu-Cr-S Alloy on Hardness and Electrical Conductivity in Sliding Electrical Contact //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications, 2017,том 267. С.229-233.
- 8. Islamgaliev R. K. Et al. Enhanced strength and electrical conductivity in ultrafine-grained Cu-Cr alloy processed by severe plastic deformation //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2014, том 63. № 1. C.012118.
- 9. Новиков И.И. Теория термической обработки металлов //Москва: Металлургия, 1978. 392 С.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии

"ЖИВЫЕ" ПОЛИЭТИЛЕН-КРЕМНЕЗЕМНЫЕ НАНОКОМПОЗИТЫ "LIVING" POLYETHYLENE-SILICA NANOCOMPOSITES

Трофимчук Е.С., Никонорова Н.И., Москвина М.А., Волынский А.Л. Trofimchuk E.S., Nikonorova N.I., Moskvina M.A., Volynskii A.L. Россия, Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова, elena_trofimchuk@mail.ru

Одним из важных и перспективных направлений современных научных исследований является разработка так называемых интеллектуальных материалов, которые контролируемо и предсказуемым образом реагируют на различные внешние воздействия, например, механические (растяжение, изгиб, давление), физические (облучение, звук, нагрев или охлаждение), химические (изменение концентрации, влажности, pH), электромагнитные (приложение электрического поля, магнитного поля, инжекция заряда). В частности, на основе функциональных полимеров получают «умные» материалы, в которых механическая деформация (например, изменение формы) возникает в ответ на различные внешние раздражители, такие как температура, pH, влажность, свет и электричество. Области потенциального применения подобных полимерных пленок и волокон широки, в частности, предлагается их использовать в качестве захватов, искусственных мышц и мягких роботов, датчиков и интеллектуальных переключателей [1].

Обычно полимерные и композиционные материалы, способные изменять свою форму под действием внешних «раздражителей», состоят из двух, иногда нескольких слоев, выполняющих различные функции. При этом часто используемое внешнее воздействие — это изменение влажности окружающей среды [2,3]. В этом случае один из слоев обладает высокой способностью к поглощению молекул воды (набуханию), в результате изменяя свой объем. Например, для этих целей используют интерполиэлектролитные комплексы, оксид графена, модифицированную целлюлозу. Другой же слой обеспечивает необходимые механические свойства композиции, например, полидиметилсилоксан, сополимер поливинилового спирта и полиэтилена, золото. Указывается, что в ответ на изменение влажности подобные системы способны изгибаться и действовать как мышцы или руки, например, поднимать относительно большие массы.

В данной работе предлагается иной способ создания композиционных материалов на полимерной основе, которые могут изменять свою форму при действии паров различных жидкостей, в том числе, воды. В основе этого способа лежит способность частично кристаллических полимеров, для которых характерно значительное различие механических свойстваморфной и кристаллической фаз, деформироваться в процессе одноосного растяжения в присутствии физически активных сред, ФАС (они обладают низкой набухающей способностью, но эффективно понижают поверхностную энергию) по механизму межкристаллитного (или делокализованного) крейзинга. В результате этого в полимерных пленках и волокнах в межкристаллитной области происходит образование системы ориентированных и разобщенных фибрилл диаметром порядка 10 нм, при этом расстояние между центрами фибрилл (диамер фибриллы + ширина поры) составляет 20-40 нм. Формирующуюся мезопористую структуру можно заполнить вторым компонентом, в том числе неорганической природы. Для этого либо процесс крейзинга осуществляют в растворе целевого компонента в ФАС с последующим удалением среды, либо на первой стадии вводят перкурсор с дальнейшим проведением его химического превращения непосредственно в объеме пор полимера. Такой подход остается актуальным и в настоящее время для синтеза полимер-неорганических гибридных нанокомпозитов со структурой взаимопроникающих сеток [5].

Цель настоящей работы заключалась в получении кремнеземсодержащих нанокомпозитов на основе матрицы полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и различных кремнийорганических прекурсоров и исследовании возникновения самопроизвольной деформации подобных пленочных композиционных материалов при взаимодействии с парами жидкостей разной природы.

Кремнеземсодержащие образцы получали на основе промышленной экструзионной пленки ПЭВП (*M*_w=200 кДа, толщина 75 мкм, *T*_{пл} 130 °C, степень кристалличности 70%). Для этого одноосное растяжение полимера в виде образцов 35(длина)×100(ширина) мм² проводили в среде тераэтоксисилана, ТЭОС (плотность 0.9334 г/см³, вязкость 0.7 сП), сверхразветвленного полиэтоксисилоксана, СПЭОС (*M*_w=30 кДа, плотность 1.17 г/см³, вязкость 18.8 сП, эффективный диаметр молекул 2-5 нм, синтезирован в ИСПМ им. Н.С. Ениколопова) или н-гептана (х.ч.) до деформации 100-400% со скоростью 10 %/мин.

Особенности механического поведения пленки ПЭВП в присутствии кремнийорганических прекурсоров изучали методом динамометрии на универсальной испытательной машине Instron 4301 (полимерные образцы вырубали в виде двухсторонных лопаток с размером рабочей части 20(длина)×6(ширина) мм²). Полученные кривые представлены на рис. 1а. Обнаружено, что растяжение полимера на воздухе и в жидких средах протекает различным образом. Деформация на воздухе приводит к образованию шейки — при этом наблюдается два предела на динамометрической кривой: по достижении первого (ε=20%) происходит сдвиговая деформация в межламеллярных областях, второго (ε=70%) — начинается процесс рекристаллизации, который сопровождается трансформацией исходой изотропной ламеллярной структуры в ориентированную фибриллярную. При растяжении в жидких средах на кривых наблюдается только один предел текучести, и сама деформация развивается при более низкиих механических напряжениях (снижение составило около 20%). Это связывают с адсорбционной активностью ТЭОС и СПЭОС и уменьшением межфазной поверхностной энергии ПЭВП в их присутствии.



Рис. 1 (а) Динамометрические кривые пленки ПЭВП на воздухе и кремнийорганических жидкостях, полученные в стандартных условиях при скорости 4 мм/мин; (б) зависимости приращения объема dV/V₀ пленки ПЭВП и ее относительной усадки в продольном направлении α от степени деформации в средах ТЭОС и СПЭОС.

Кроме того, происходит изменение механизма деформации — в присутствии кремнийорганических жидкостей в полимерной пленке наблюдается формирование пористой структуры по механизму крейзинга (рис. 16). В менее вязком ТЭОС прирост объема при растяжении достигает 70 об%, в достаточно вязком СПЭОС — порядка 25 об%. При этом деформированные пленки сохраняют свою способность к большим усадкам в продольном направлении 60-80% после снятия механического растягивающего напряжения. Отметим, что СПЭОС не является достаточно хорошей ФАС для ПЭВП, поэтому далее предварительно одноосную деформацию полимера по механизму крейзинга осуществляли в среде н-гептана, затем удаляли его, продувая воздухом, и пропитывали кремнийорганическим прекурсором.

Полученные пленки с прекурсором помещали в пары 10 %-ного раствора HCI на 24-48 ч, где непосредственно в порах проходил процесс каталитической гидролитической конденсации с образованием гидратированного кремнезема, обладающего сшитой трехмерной структурой. Необходимо отметить, что после реакции полимерные пленки утрачивали способность к большим усадкам - более того, не наблюдалось их

сжимания в продольном направлении даже принагреве выше температуры плавления полимерной матрицы. Все это может являться свидетельством того, что образующийся в процессе гидролиза кремнезем формирует в пленке ПЭВП непрерывную взаимопроникающую фазу, максимальное содержание которого составило около 40 мас.%. На рис. 2а представлена микрофотография хрупкого скола композита ПЭВП-SiO₂, полученная методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии была построена карта распределения атомов кремния в полимерном образце (рис. 2в). Видно, что частицы кремнийсодержащего наполнителя, вероятно кремнезема, диаметром 30-80 нм однородно распределены и обнаруживаются во всем объеме полимерной матрицы. Можно предположить, что эти частицы являются осколками, которые образовались в процессе хрупкого разрушения композита в процессе приготовления скола.



Рис. 2 (а, б) СЭМ (хрупкий скол) и (г) ПЭМ (ультратонкий срез) микрофотографии композита ПЭВП-SiO₂ и (в) карта распределения атомов кремния по сколу, прекурсор — ТЭОС.

На микрофотографии (рис. 2г), полученной методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), действительно видно, что частицы наполнителя имеют существенно меньший размер (диаметр порядка 10 нм), они соприкасаются друг с другом и формируют сетчатую структуру.

Обнаружено, что полученные пленочные ПЭВП-кремнеземные нанокомпозиты со структурой двух взаимопроникающих фаз — полимерной гидрофобной (контактный угол смачивания водой 95°) и кремнеземной SiO₂·xH₂O гидрофильной (контактный угол смачивания водой 32°) реагируют на пары различных жидкостей. Отметим, что контактный угол смачивания водой поверхности композиционной пленки в первый момент составляет около 90°, однако в течение 2 минут, возможно, вследствие гидролиза связей Si-O-Si на поверхности, капля растекается, и величина контактного угла смачивания уменьшается до 60-70°. Оказалось, что помещение подобного образца одной из поверхностей над парами некоторых летучих жидкостей, а именно, воды, алифатических спиртов (этанол, изопропанол, изобутанол), кетонов (ацетон, метилэтилкетон), сложных эфиров (этилацетат, аллиловый эфир уксусной кислоты), ацетонитрила приводит к самопроизвольной деформации композиционной пленки, а именно, ее выгибанию. Схема процесса представлена на рис. 3. После удаления источника паров или выравнивания концентрации паров низкомолекулярного вещества над второй поверхностью пленка возвращает свою геометрию. При этом скорость быстродействия как изгиба, так и возврата к плоской форме для различных жидкостей разная. Для воды и ацетонитрила эти процессы происходят достаточно быстро и с близкими скоростями — в течение нескольких секунд. В этом случае пленка ведет себя подобно «живой», и при помещении ее на бумагу, смоченную, например, водой она может начать кувыркаться, т.е. после изгиба перекатиться на бок и начать выгибаться в другую сторону. Отметим, что с увеличением температуры паров скорость изгибания полимерного образца увеличивается. В присутствии этанола, ацетона и этилацетата пленка изгибается очень быстро (секунды), однако возвращение ее формы занимает существенно большее время (часы). Действие других жидкостей менее выражено, а неполярные углеводороды не действуют на подобные материалы.



Рис. 3 Схема процесса изгибания пленки композита ПЭВП-SiO₂ в присутствии паров воды.

Полученные результаты говорят о принципиально другом механизме, приводящем к изгибу композиционной пленки, по сравнению с известными слоевыми структурами [2, 3]. По-видимому, в данном случае происходит не объемное набухание одного из слоев в присутствии паров, а сорбция молекул низкомолекулярных веществ на одной из поверхности композита, в результате чего изменяется ее поверхностное натяжение и, возможно, возникновение каких-то механических напряжений. В пользу этого утверждения говорит следующий эксперимент. ПЭВП-кремнеземные образцы выдерживали над водой в течение 5 суток, периодически меняя поверхности. Оказалось, что даже через 5 суток пленка продолжала реагировать на пары воды, всякий раз изгибаясь в противоположную сторону при смене поверхности. При этом прирост массы образцов за 5 суток составил не больше 0.5 мас.%. Это действительно, свидетельствует о том, что не происходит объемного набухания пленок композита.

Таким образом, в работе продемонстрирован принципиально иной способ получения материалов на основе органо-неорганического нанокомпозита со структурой взаимопроникающих сеток, обладающих способностью изменять свою форму при воздействии не только паров воды, но и некоторых органических растворителей (этанол, ацетонитрил, ацетон, др.).

Автор выражает благодарность за синтез СПЭОС И.Б. Мешкову. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 20-13-00178).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Hu L., Wan Y., Zhang Q., Serpe M.J., Harnessing the Power of Stimuli-Responsive Polymers for Actuation // Advanced Functional Materials, 2019, P. 1903471.
- 2. Islam M.R., Li X., Smyth K., Serpe M.J., Polymer-Based Muscle Expansion and Contraction // Angewandte Chemie International Edition, 2013, V. 52. № 39. P. 10330-10333.
- 3. Zhu Q., Jin Y., Wang W., Sun G., Wang D., Bioinspired Smart Moisture Actuators Based on Nanoscale Cellulose Materials and Porous, Hydrophilic EVOH Nanofibrous Membranes // ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, V. 11. № 1. P. 1440-1448.
- 4. Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф., Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров, М.: Физматлит, 2014.
- Trofimchuk E.S., Meshkov I.B., Kandlina M.N., Nikonorova N.I., Muzafarov A.M., Malyshkina I.A., Moskvina M.A., Grabovenko F.I., Volynskii A.L., Polyethylene–Silica Nanocomposites with the Structure of Semi– Interpenetrating Networks // Macromol. Mater. Eng., 2019, V. 304. № 11. P. 1900430.

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии

УСЛОВИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ ТЕЛЛУРА PREPARATION CONDITIONS OF TELLURIUM NANOPARTICLES

Труфанова М.К.², Кожемякин Г.Н.,¹ Артемов В.В.¹

Trufanova M.K., Kozhemyakin G.N., Artemov V.V.

¹Институт кристаллографии им. А. В. Шубникова РАН, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН», Россия, genakozhemyakin@mail.ru; vladimir.artemov@gmail.com ²Луганский национальный университет им. Владимира Даля, Украина, ritatru@mail.ru

Теллур (Те) является полупроводниковым материалом и кристаллизуется в гексагональноромбоэдрической системе изоморфно серому селену. Благодаря своим оригинальным свойствам он широко используется в технике, в том числе является компонентом высокоэффективных термоэлектрических материалов Bi₂Te₃, Sb₂Te₃ и твердых растворов на их основе [1]. Эти материалы являются топологическими изоляторами, что привлекает исследователей в изучении свойств их наноструктур. Предполагают, что наноструктуры Те также могут проявлять свойства топологических изоляторов и применяться для создания приборов фотоники [2].

В этой связи в данной работе представлены результаты изучения условий получения наноструктур теллура методом термического испарения. Получение наночастиц Те проводили в установке, обеспечивающей создание вакуума и подачу инертного газа. В качестве исходного материала использовали Те чистотой 99.9999%. Испаряющийся Те осаждали на подложки из стеклоуглерода марки СУ-2000. Вследствие малой упругости паров Те и для снижения температуры его испарения процесс проводили в среде аргона при давлении ~1·10⁴ Па. Исходный Те в количестве ~1 г помещали в кварцевый тигель закрытый танталовой крышкой, которая имела одно отверстие диаметром 5 мм. На вращающемся штоке над тиглем крепили танталовый диск с четырьмя отверстиями диаметрами 5 мм, сверху которых фиксировали одну кварцевую и три стеклоуглеродные подложки. Кварцевую подложку применяли для визуального наблюдения начала процесса испарения. Вращением штока периодически совмещали отверстия под подложками с отверстием в крышке тигля в течение заданного времени испарения. Время испарения Те составляло 10 с, 20 с и 30 с, а температура подложек — 95 °C. Форму частиц и распределение их на подложках изучали с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-7401 F.

Большая часть частиц Те при времени испарения 10 с была близка к сферической. Наночастицы Те размерами 10-100 нм объединялись в крупные микрочастицы размерами до 800 нм. При времени испарения 20 с частицы Те в большинстве своем имели стержневидную форму длиной от 50 нм до 500 нм и незначительную часть частиц сферической формы с размерами от 50 нм до 1 мкм. Увеличение времени испарения до 30 с способствовало увеличению количества стержневидных частиц Те с размерами, близкими к размерам частиц, полученным при времени испарения 20 с. Однако сверху этих частиц формировались скопления сферических нано- и микрочастиц с размерами от 80 нм до 1 мкм. При максимальном времени испарения наблюдались микрочастицы с размерами до 800 нм, а также микрочастицы гексагональной формы, подобной элементарной ячейки Те с размерами до 650 нм. Плотность наночастиц Те достигала 0,59×10⁸ см⁻², а микрочастиц - 11,1×10⁸ см⁻².

Результаты данной работы продемонстрировали возможность применения метода термического испарения для получения наночастиц Те и влияние времени испарения на размеры и форму частиц.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Абрикосов Н.Х., Иванова Л.Д. Исследование монокристаллов твердых растворов системы Sb_{1.5}Bi_{0.5}Te3-Bi₂Se₃. Изв. АН СССР, Неорган. материалы, 1982, № 4, С. 1181-1184.
- 2. Cai H. et all. Synthesis and emerging properties of 2D layered III–VI metal chalcogenides. Appl. Phys. Rev., 2019, v. 6, 041312.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МАССИВА УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПРИМЕРЕ МЕТАЛЛОВ ЖЕЛЕЗА, НИКЕЛЯ, КОБАЛЬТА И ИХ КОМБИНАЦИЙ INFLUENCE OF THE CATALYST COMPOSITION ON THE ELECTRIC CONDUCTIVITY OF CARBON NANOTUBES ARRAY IN THE CASE OF IRON, NICKEL, COBALT AND THEIR COMBINATIONS

Урванов С.А., Караева А.Р., Кульницкий Б.А., Тарелкин С.А., Мордкович В.З.¹ Urvanov S.A., Karaeva A.R., Kulnitskiy B.A., Tarelkin S.A., Mordkovich V.Z. *Россия, Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов», urvanov@tisnum.ru*

Уникальные свойства углеродных нанотрубок (УНТ) привлекают к ним большое внимание исследователей [1-9], высокая пропускная способность по току и большое аспектное соотношение могут быть полезны для соединений в интегральных схемах и материалах для управления температурой; а их механические свойства потенциально полезны для изготовления композиционных материалов.

Существует несколько методов синтеза УНТ (дуговой метод, лазерная абляция), но способ каталитического химического осаждения из газовой фазы (CVD) наиболее пригоден для «тонкого» регулирования свойств получаемых УНТ. Катализаторами в этом процессе, как правило, выступают различные металлы в композиции с оксидами[1,2], но чаще всего — это металлы триады железа. В литературе часто описывают синергетический эффект, который наблюдается при объединении двух или более металлов [1-9]. Биметаллические катализаторы, как правило, дают более высокие скорости роста и более низкие температуры роста [3]. В свою очередь применение таких комбинаций металлов вызывает соответствующий вопрос важный для прикладных применений: каково влияние состава подобного рода катализаторов на свойства конечного продукта: массива УНТ?[4,5]

Целью данного исследования являлся поиск взаимосвязи состава би- и триметаллических катализаторов со структурой получаемых на них углеродных нанотрубок и электропроводностью углеродного депозита в целом.

В настоящей работе УНТ синтезировали аэрозоль-аэрогельным — то есть без применения подложки — методом каталитического химического осаждения из газовой фазы, на лабораторной установке в потоке водорода в кварцевом реакторе при температуре рабочей зоны 1150°С из смеси этанола (источник углерода), тиофена (прекурсор промоутера) и прекурсора катализатора. Эксперимент проводили согласно описанным в работах [10, 11] условиям.

В качестве прекурсоров катализатора использовали металлоцены железа, никеля и кобальт в различных соотношениях: 1:1:1, 1:1:0, 3:1:0, 1:0:1 и ряда других. Внешний вид углеродного депозита при этом менялся от войлокоподобного до порошкоообразного при увеличении доли никеля.

Измерение электропроводящих свойств углеродного массива проводили четырехконтактным методом на приборе Kethley 4200 SCS. Для связи полученных значений электропроводности характеристик со структурой структурные характеристики углеродных нанотрубок методами растровой (РЭМ) и просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), включая электронную дифракцию металлических частиц.

Исследование полученных углеродных депозитов показало, что применение композиций катализаторов «железо-никель-кобальт» разного состава при прочих равных условиях синтеза существенно влияет на итоговую электропроводность массива УНТ. Её удельная величина варьируется от 1,2×10² до 5,3×10³ См/м и зависит от природы катализатора, понижаясь при увеличении доли никеля и возрастая при увеличении доли железа (рисунок 1).

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.1 График зависимости электропроводности УНТ массива от массового соотношения Co/Ni (a); график зависимости электропроводности УНТ массива от массового соотношения Co/Fe (б)

Морфология УНТ, полученных на комбинированных катализаторах, разнообразна и включает в себя нанотрубки существенно разной длины, формы и структуры. В ходе исследования структуры УНТ было обнаружено, что в отличие от чистого железа кобальт и никель (и их смеси с железом) могу формировать удлиненные частицы во внутренних каналах УНТ. На рисунке 2(а) представлена микрофотография массива УНТ, полученного на биметаллическом катализаторе, на микрофотографии 2(б) показано локализация частиц металла в этом массиве. Установлено, что металл (никель и кобальт) может заполнять внутренний канал УНТ, образуя монокристалл, что подтверждено методом электронной дифракции, при этом его длина может составлять более 1,5 мкм при диаметре менее 10 нм.



Рис. 2. РЭМ-микрофотография углеродного депозита на смешанном катализаторе (Fe-Ni) из сплава металлического Fe, Ni, Co (a); металлические частицы внутри УНТ на ПЭМ-микрофотографии: в кружках «наностержни» из Fe-Ni, стрелки указывают на заполнение внутреннего канала УНТ «наностержнем» из монокристаллического никеля (б)

Таким образом, были получены и исследованы УНТ с применением различных катализаторов на основе металлов из триады железа. полученных более распространенным методом CVD. Результаты настоящего исследования можно взять в основу при прогнозировании формирования структуры УНТ, а также взять во внимание для придания массиву УНТ необходимых электрофизических свойств на стадии синтеза.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Panic S., Bajac B., Rakić S., Kukovecz Á., Kónya Z., Srdić V., & Boskovic G. Molybdenum anchoring effect in Fe–Mo/MgO catalyst for multiwalled carbon nanotube synthesis// Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2017, V.122 (2). P. 775-791.
- Kapoor, A., Singh, N., Dey, A. B., Nigam, A. K., & Bajpai, A. 3d transition metals and oxides within carbon nanotubes by co-pyrolysis of metallocene & camphor: High filling efficiency and self-organized structures // Carbon, 2018, V.132. P. 733–745.
- 3. Shyu Y. M., Hong F. C. N. The effects of pre-treatment and catalyst composition on growth of carbon nanofibers at low temperature // Diamond and Related Materials. 2001. V. 10, P. 1241-1245.
- 4. Vijayshankar A., Dorte Nørgaard M., Pawel K., Velaug M., Transformation of carbon black into carbonnanobeads and nanotubes: effect of catalysts // New Carbon Materials, 2015, V.30. No.1. P. 19-29.
- Moon S. Y., Kim W. S., The Synergistic Effect of a Bimetallic Catalyst for the Synthesis of Carbon Nanotube Aerogels and their Predominant Chirality//Chemistry - A European Journal, 2019, V.25. No.59. P.13635-13639
- 6. Hardeman, D., Esconjauregui, S., Cartwright, R., Bhardwaj, S., D'Arsié, L., Oakes, D., Clark J., Cepek C., Ducati C., Robertson, J. The synergistic effect in the Fe-Co bimetallic catalyst system for the growth of carbon nanotube forests//Journal of Applied Physics, 2015, V.117, P.044308
- 7. Y. Yang, Z. Hu, Y. J. Tian, Y. N. Lu, X. Z. Wang, Y. Chen, High-yield production of quasi-aligned carbon nanotubes by catalytic decomposition of benzene// Nanotechnology 2003, V.14. P.733.
- 8. Bokhonov B.B., Ukhina A.V., Dudinac D.V., Katsui H., Goto T., Kato H., Multiwalled carbon nanotube forests grown on the surface of synthetic diamond crystals // Ceramics International, 2017, V. 43. Iss.13. P. 14529-14532.

- 9. Ambriz-Torres J.M., Granados-Martínez F. G., Contreras-Navarrete J. de J. et al. Carbon nanotubes and carbon nanobeads synthesis by one-pot chemical vapor deposition method: morphology and crystallinity // Materials Research Express, 2018, V. 5 (8), P. 1-20.
- A.R. Karaeva, M.A. Khaskov, E.B. Mitberg, B.A.Kulnitskiy, I.A.Perezhogin, L.A. Ivanov, V.N. Denisov, A.N. Kirichenko, V.Z. Mordkovich. Longer Carbon Nanotubes by Controlled Catalytic Growth in the Presence of Water Vapor // Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures, 2012, V.20. P. 411-418.
- 11. Mordkovich V.Z., Karaeva A.R., Khaskov M.A. et al. Water Concentration Influence on Catalytic Growth of Carbon Nanotubes in a Suspended Bed Reactor. // MRS Symposium Proceedings: Carbon Nanotubes, Graphene and Related Nanostructures, 2012, V. 1407, P. 19-24.

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ОТКРЫТОЙ УНТ SIMULATION OF THE DISTRIBUTION OF ELECTRIC FIELD ON THE OPEN CNT SURFACE

Филиппов С.В., Попов Е.О., Колосько А.Г.

Filippov S.V., Popov E.O., Kolosko A.G.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук (loffe Institute) Санкт-Петербург, ул. Политехническая 26, 194021, Россия, email: s.filippov@mail.ioffe.ru

В последние два десятилетия протяженные наноструктуры (иглы, нити, волокна) активно изучаются в качестве источников электронов. Преимущества таких источников связаны главным образом с их геометрическими параметрами в нанометровом масштабе, которые обеспечивают многократное усиление электрического поля вблизи краев материала.

Среди большого числа различных наноструктур в настоящее время наиболее используемыми в качестве эмиттеров электронов являются углеродные нанотрубки (УНТ). Благодаря хорошим механическим свойствам, проводимости, устойчивости к радиации и низкому пороговому напряжению они являются перспективными кандидатами для использования в качестве полевых эмиттеров.

Различают два вида УНТ: открытые и закрытые. Закрытые УНТ представляют собой свернутый в цилиндр лист графена оканчивающийся половиной фуллерена, состоящего из замкнутых пяти- и шестиугольников атомов углерода. Их эмиссионные свойства довольно хорошо изучены как теоретически, так и экспериментально [1, 2]. Широко известная модель полусфера на цилиндрическом основании (hemisphere on cylindrical post - HCP) позволяет рассчитать значения ключевых эмиссионных характеристик – коэффициента усиления поля (КУП) [3] и площади эмиссии для закрытых УНТ. Площадь эмиссии отражает фактическую эмиссионную способность поверхности. КУП показывает насколько поле на поверхности эмиттера – *F*_{loc} больше поля макроскопического поля - *F* в системе эмиттер-анод. Зная коэффициент усиления поля задача предсказания пороговых напряжений и максимальных токов эмиссии становится решаемой.

Применение HCP модели для описания эмиссионных свойств открытой УНТ не корректно, так как её край заканчивается разорванными связями атомов углерода. Одна из подходящих моделей была предложена в работе [4]. Был разработан метод для описания УНТ в виде цилиндрического массива соприкасающихся сфер. Каждая сфера представляет собой атом. Обнаружено, что КУП для открытых одностенных УНТ в три раза больше чем для закрытых, при прочих равных параметрах.

В работе [5] открытая УНТ описывалась как цилиндрический массив из *N* одинаковых соприкасающихся тороидов, каждый из которых имел внешний радиус - *r*, с круглым поперечным сечением радиуса *w*/2 и с общей осью симметрии вдоль оси *Z*. Также было показано, что определяющим фактором формирования усиления поля

является не только отношение высоты УНТ к её радиусу (*h*/*t*), но и толщина стенок - *w*. Коккоракис и др. разработали эмпирическую формулу для вычисления коэффициента усиления поля:

$\gamma = 0.62 \cdot h/r + 0.14 \cdot h/w + 7$ (1)

Справедливость данной формулы в широком диапазоне геометрических параметров системы эмиттеранод, а также эффективные характеристики открытых УНТ остаются слабо изученными.

Целью данной работы было применить другой метод - метод конечных элементов для расчета распределения электрического поля на открытой УНТ, чтобы определить эффективные эмиссионные характеристики, а также проверить результаты, полученные с использованием существующих методов оценки параметров эмиттеров.

Моделирование проводилось в программном пакете COMSOL Multiphysics v5.3 с помощью метода конечных элементов. Для оптимизации ресурсов и ускорения вычислений была использована 2Dосесимметричная система с катодом и анодом расположенными на расстоянии D друг от друга. На рисунке 1 представлена типичная область моделирования, где катод и УНТ заземлены — V = 0, а анод находится под потенциалом VA. УНТ считалась идеально проводящей. Размеры области моделирования были рассчитаны в соответствии процедурой, описанной в работе [6], так чтобы эмиттер считался изолированным.

Геометрия открытой УНТ может быть хорошо описана с помощью цилиндра конечной ширины с полой вершиной. Основными параметрами модели являются: *h* — высота цилиндра, *r* — радиус цилиндра, *w* — толщина стенки. Стенки представляют собой половину тороида с радиусом поперечного сечения *w*/2. Высота стенки на вершине цилиндра ограничена в предположении, что проникновение поля происходит на глубину не более чем 3-х радиусов УНТ (3-*i*).



Рис.1 Упрощенная геометрия, описывающая открытую УНТ с высотой h = 1001 нм (слева). 2D-осесимметричная система с изолированной УНТ (справа).

Согласно литературным данным диаметр одностенной УНТ может составлять от 2 до 6 нм [7-9], а толщина стенки — *w* от 0.06 до 0.69 нм [10]. Поэтому для моделирования были выбраны следующие параметры: радиус цилиндра — *r* = 1 нм, толщина стенки *w* = 0.2 нм. Все расчеты в данной работе сделаны для вышеуказанных значений геометрических параметров УНТ, кроме данных на Рис.6.

Чтобы повысить точность расчетов, область вокруг вершины и стенки цилиндра была дополнительно детализирована по сравнению с остальной геометрией системы. Минимальный размер элемента расчетной сетки в этой области составил *w*/20 ≈ 0.01 nm (см. Рис.2).

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис.2 Расчетная сетка для модели открытой ОУНТ (h = 1001 нм).

Расчет вольт-амперных характеристик (ВАХ) проводился с помощью семейства уравнений Фаулера-Нордгейма:

$$J = \frac{a_{FN}}{\varphi \cdot t_F^2} F_{loc}^2 \exp[-b_{FN} \mathbf{v}_F \frac{\varphi^{3/2}}{F_{loc}}] \quad (2)$$

где *J*— плотность эмиссионного тока, $\varphi = 4.6$ эВ— работа выхода УНТ, a_{FN} и b_{FN} — первая и вторая константы Фаулера-Нордгейма, F_{loc} — локальная напряженность электрического поля на вершине острия, t_{F}^2 и V_F — специальные математические функции.

Плотность эмиссионного тока рассчитывалась с помощью следующих приближений: Элинсона-Шредника – ES [11], Форбса – FP0606 [12] и Форбса-Дина – FP1.1 [13]. Отличие формул состоит лишь в выборе вида специальных математических функций t_F и v_F . Для ES уравнения функций были следующими: $\tau_F^2 \approx 1.1$ и $v_F \approx 0.95$ -1.03·*f*, а для FP0606 представлены как: $\tau_F = 1 + f/9 - f/18 \cdot ln(f)$ и $v_F = 1 - f + f/6 \cdot ln(f)$. Уравнение FP1.1 использует $\tau_F^2 \approx 1.1$ и $v_F \approx 1.1$ и $v_F \approx 1.1$ и $v_F \approx 1 - f + f/6 \cdot ln(f)$. Последующее интегрирование по поверхности полученных зависимостей плотности эмиссионного тока от приложенного напряжения J(E) позволяет получить значения эмиссионного тока.

На рисунке 3 показано распределение электрического поля вблизи вершины УНТ при макроскопической напряженности между катодом и анодом *E*_{appl} = 5.975·10⁶ В/м и распределение коэффициента усиления поля *у*.



Рис.3 Распределение электрического поля и коэффициента усиления поля γ на вершине УНТ (E_{appl} = 5.975·10⁶ B/m; h = 1001 нм).

Интуитивно понятно, что максимальная величина локального электрического поля и КУП должна приходиться на самую высокую точку на вершине УНТ. Однако, как показал расчет максимальная величина КУП приходится на внешний край закругления стенки, что говорит о значительном экранирующем влиянии поля, проникающего вглубь УНТ. Мы показали, что этот результат подтверждается для открытых УНТ с высотой в диапазоне от 3 до 1001 нм. Сравнение распределения КУП по поверхности удобно проводить, нормализуя КУП на его максимальную величину — γ/γ_{max} , как показано на Рисунке 4. Усиление электрического поля на внутренней стенке практически одинаково, в то время как, на внешней стенке разница в усилении начинает значительно проявляться при 0.6· γ/γ_{max} в единицах нормализованного КУП.

Используя рассчитанные максимальные КУП для каждого значения высоты УНТ был определен диапазон напряжений, который соответствуют значениям масштабированного барьерного поля - $f \in [0.15; 0.45]$. Этот диапазон ограничивает режим холодной полевой эмиссии согласно тесту на ортодоксальность Форбса [14]. Таким образом максимально поле, приложенное к УНТ любой высоты соответствует значению f = 0.45. На рисунке 5 показаны ВАХ построенные по формулам Элинсона-Шредника — ES.

По полученным ВАХ нами были рассчитаны эмиссионные характеристики: эффективный КУП и эффективную площадь эмиссии. Результаты вычислений максимального тока и эффективных эмиссионных параметров представлены в Таблице 1.



Рис.4 Распределение нормализованного коэффициента усиления поля по поверхности открытой УНТ разной высоты h = 3, 11, 101 ,1001 нм; вертикальными пунктирными линиями обозначены позиции внутренней и внешней стенок УНТ. Справа показано начало отсчета на поверхности УНТ (утолщенная линия).



Рис.5 Рассчитанные по результатам моделирования ВАХ с использованием уравнения Элинсона-Шредника.

		-			1	
<i>ћ</i> , нм	КУП _{тах}	I _{max} ^{ES} , нА	<i>I_{max} ^{FP0606}</i> , нА	<i>I_{max} ^{FP1.1}</i> , нА	Эффективный КУП	Эффективная
						площадь, нм ²
3	9.001	56.744	52.646	54.623	8.790	0.7950
11	22.603	56.616	52.523	54.497	22.076	0.7924
101	140.882	56.387	52.308	54.274	137.621	0.7876
1001	1106.699	56.343	52.267	54.231	1081.098	0.7868

Таблица 1. Сравнения эмиссионных характеристик открытых УНТ разной высоты h = 3, 11, 101, 1001 нм (R = 1 нм; w = 0.2 нм).

Заметим, что максимальные токи для УНТ разной высоты практически не отличаются. При таких эмиссионных токах УНТ может работать, не переходя в режим термополевой и даже взрывной эмиссии. Приложение больших полей, и, соответственно увеличение токоотбора с УНТ выше значений из Таблицы 1 приведет к разрушению вершины и стенок УНТ, а также к нарушению стабильности эмиссионного тока.

Эффективные значения коэффициента усиления поля находятся в согласии с максимальными значениями КУП. Значения эффективной площади эмиссии могут показаться заниженными, но они хорошо согласуются с площадью поверхности с максимальным КУП («тёмная зона» вблизи стенки УНТ на Рис.2.). Вершина стенки УНТ представляет собой половину тороида. В данном случае, при внешнем радиусе тороида *г*_{тор} = 0.9 нм и радиусе образующей окружности *и*/2 = 0.1 нм, его площадь определяется как *S*_{тор} = 4· π^2 ·*W*·*r* = 3.5495 нм². Из распределения электрического поля на Рис.2. видно, что поверхность с максимальными значениями КУП («тёмная зона» вблизи стенки УНТ) представляет ½ тороида, т.е. *S*_{геом} = 0.8874 нм².

Чтобы понять какое влияние на максимальное значение КУП оказывают геометрические параметры УНТ мы провели расчеты для следующего интервала значений толщины стенки - *w* ∈ [0.1; 0.9] нм и высоты УНТ - *h* ∈ [11; 1001] нм (см. Рис.6).



Рис.6 «Атлас» максимальных значений коэффициента усиления поля для открытой ОУНТ со следующими параметрами: h ∈ [11; 1001] нм, r =1 нм, w ∈ [0.1; 0.9] нм.

Очевидно, что КУП является функцией от соотношений h/r и параметра h/w. Сравнение результатов моделирования максимального значения КУП с формулой для открытых УНТ из работы [5] показывает 25% расхождение. Такое расхождение может быть объяснено тем фактом, что использовались разные подходы к отображению геометрии открытой УНТ. Кроме того, авторы работы [5] пренебрегли нелинейной формой зависимости $y_{max}(h/r, h/w)$ в диапазоне $h/r \in [1; 50]$, аппроксимировав ее прямой линией, тогда как функция $y_{max}(h/r, h/w)$ имеет нелинейный вид как видно из Рис.6.

Предсказание свойств открытых УНТ важно с практической точки зрения, как для определения параметров точечных источников электронов, так и для проектирования полевых эмиттеров большой площади на их основе.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. C.J. Edgcombe, Valdre U., Microscopy and computational modellingto elucidate the enhancement factor for field electron emitters // Journal of Microscopy, 2001, N 203. C.188-194.
- 2. De Heer W. A., Chatelain A., Ugarte D. A., A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source // Science, 1994, N 270. C.1179.
- 3. C.J. Edgcombe, Valdre U., Experimental and computational study of field emission characteristics from amorphous carbon single nanotips grown by carbon contamination. I. Experiments and computation // Philosophical Magazine B, 2002, N 82. C.987-1007.
- 4. Kokkorakis G.C., Modinos A., Xanthakis J.P., Local electric field at the emitting surface of a carbon nanotube // Journal of Applied Physics, 2002, 91. C.4580.
- 5. Kokkorakis G.C., Roumeliotis J.A., Xanthakis J.P., Enhancement factor of open thick-wall carbon nanotubes // Journal of Applied Physics, 2004, N 95. C.1468.
- 6. de Assis Th.A., Dall'Agnol F.F., Minimal domain size necessary to simulate the field enhancement factor numerically with specified precision // Journal of Vacuum Science and Technology B, 2019, 37. C.022902-1-8.
- Chen G., Seki Y., Kimura H., Sakurai S., Yumura M., Hata K., Futaba D.N., Diameter control of singlewalled carbon nanotube forests from 1.3–3.0 nm by arc plasma deposition // Scientific Reports, 2015. N 4. C.3804-1-7.
- 8. Lebedkin S., Schweiss P., Renker B., Malik Sh., Hennrich F., Neumaier M., Stoermer C., Kappes M. M., Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization // Carbon, 2002. N 40. C.417-423.
- 9. Lu Ch., Liu J., Controlling the Diameter of Carbon Nanotubes in Chemical Vapor Deposition Method by Carbon Feeding // Journal of Physical Chemistry B, 2006. N 110. C.20254–20257.
- 10. Cai J., Wang C.Y., Yu T., Yu. S., Wall thickness of single-walled carbon nanotubes and its Young's modulus // Physica Scripta, 2009. N 79. C.025702-1-5.
- 11. V. N. Shrednik, Field emission theory, Chapter 6 in Cold Cathodes (ed. M.I. Elinson), Moscow: Sovetskoe Radio, 1974, 336p.
- 12. R. G. Forbes, Simple good approximations for the special elliptic functions in standard Fowler-Nordheim tunneling theory for a Schottky-Nordheim barrier // Applied Physical Letters, 2006. N 89. C.113122.
- 13. Forbes R.G., Deane J.H.B., Reformulation of the standard theory of Fowler–Nordheim tunnelling and cold field electron emission // Proceedings of Royal Society A, 2007. N 463. C.2907-2927.
- 14. Forbes R.G., Development of a simple quantitative test for lack of field emission orthodoxy // Proceedings of Royal Society A, 2013. 469. C.20130271-1-16.

НАПРАВЛЕННЫЙ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОКСИДА ВОЛЬФРАМА DESIGNED HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NANOCRYSTALLINE TUNGSTEN OXIDE

Филиппова А.Д.^{1,2}, Румянцев А.А.², Баранчиков А.Е.²

Filippova A.D., Rumyantsev A.A., Baranchikov A.E.

¹ Россия, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, arifilippova@yandex.ru ² Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН

Оксиды металлов в нанокристаллическом состоянии являются одними из важнейших соединений для создания функциональных материалов за счет уникальных физико-химических свойств. Нанокристаллический оксид вольфрама (VI) находит применение в газовой сенсорике и фотокатализе, золи на его основе активно исследуют на возможность биологического применения, а пленки являются компонентом архитектуры электрохромных умных устройств. Разработка методов получения оксида вольфрама с заданным фазовым составом, морфологией частиц порошка, полупроводниковыми и фотохромными свойствами является одной из приоритетных задач химии материалов. Одним из способов синтеза оксида вольфрама является гидротермальный метод, который позволяет направленно получать порошкообразные материалы с заданными характеристиками за счет варьирования различных условий синтеза (соотношение исходных реагентов, значение pH, температура и время синтеза).

Целью работы является разработка метода селективного синтеза оксида вольфрама с помощью гидротермальной обработки В-паравольфрамата аммония в присутствии лимонной кислоты в диапазоне рН 0.5-2.5.

В результате работы были получены порошки WO₃ с использованием следующих исходных соединений: Впаравольфрамата аммония и лимонной кислоты. Органическая кислота выступает в роли модификатора и позволяет получать наночастицы различной морфологии. Для получения порошков оксида вольфрама различного фазового состава был выбран ряд значений pH исходного раствора (0.5-2.5), который задавали с помощью разбавленной соляной кислоты. Гидротермальный синтез оксида вольфрама проводили в автоклавах при 180°С и 220°C в течение 24 часов. Фазовый состав полученных порошков оксида вольфрама исследовали методом рентгенофазового анализа, морфологию частиц изучали с помощью растровой электронной микроскопии, поверхностные характеристики исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота. Оценку размера кристаллитов проводили по формуле Шеррера. Оптоэлектронные характеристики полученного оксида вольфрама определяли с помощью спектроскопии диффузного отражения.

По данным РФА, в результате гидротермального синтеза были получены однофазные порошки m-WO₃ (моноклинная модификация) и h-WO₃ (гексагональная модификация). Установлено, что определяющую роль в формировании оксида вольфрама заданного фазового состава играет pH раствора, подвергаемого гидротермальной обработке: при pH 0.5-1.5 происходит формирование m-WO₃, при pH > 2 наблюдается образование однофазного h-WO₃. Диапазоны размеров кристаллитов для m-WO₃ и h-WO₃, полученных при 180°C, составляют 64-84 нм и 20-22 нм. Повышение температуры гидротермального синтеза до 220°C приводит к увеличению размеров частиц h-WO₃ до значений порядка 70 нм, но практически не влияет на размер частиц m-WO₃ (70-83 нм). По данным растровой электронной микроскопии, для однофазных порошков m-WO₃ наблюдается образование частиц кубической формы (Puc. 1). Для h-WO₃ характерны стержневидные частицы (Puc. 2).





Рис. 1 Микрофотография частиц т-WO₃, полученного при соотношении W/ЛК = 1/1 при рH 0.5 и температуре 180°C.

Рис. 2 Микрофотография частиц h-WO₃, полученного при соотношении W/ЛК = 1/1 при pH 2.5 и температуре 180°C.

Удельную площадь поверхности порошков оксида вольфрама определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Установлено, что наибольшим значением S_{уд} 37,2 м²/г характеризуется высокодисперсный h-WO₃, полученный при pH 2.5 и температуре гидротермальной обработки 180°С. Результаты спектроскопии диффузного отражения представляли в координатах Таука, значения ширины запрещенной зоны определяли экстраполяцией линейного участка зависимости (αhv)^{1/2} – hv. Полученные значения ширины запрещенной зоны оксида вольфрама варьируются в диапазоне 2.7–3.0 эВ, что согласуется с литературными данными [1].

Работа выполнена при поддержке РНФ (грант № 18-73-1050).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Zheng H. et al. Nanostructured tungsten oxide–properties, synthesis, and applications // Advanced Functional Materials. – 2011 – Vol. 21, №. 12. – P. 2175-2196.

ИЗУЧЕНИЕ ОКИСЛЕНИЯ ТРЕУГОЛЬНЫХ НАНОПЛАСТИНОК СЕРЕБРА ПЕРОКСИДАМИ ДЛЯ ИХ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ STUDY OF OXIDATION OF SILVER TRIANGULAR NANOPLATES BY PEROXIDES FOR THEIR SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION

Фурлетов А.А.¹, Апяри В.В.¹, Гаршев А.В.^{1,2}, Дмитриенко С.Г.¹ Furletov A.A., Apyari V.V., Garshev A.V., Dmitrienko S.G.

¹ Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, e-mail: aleksei furletov@mail.ru

² Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах

В последние десятилетия для обнаружения и определения веществ в химическом анализе все чаще используют наночастицы благородных металлов, в частности наночастицы серебра. Их оптические свойства обусловлены поверхностным плазмонным резонансом (ППР), который проявляется в возникновении интенсивной полосы поглощения в видимой области спектра и сильной ее зависимости от формы, размера и степени агрегации наночастиц. Большое число научных работ посвящено сферическим наночастицам серебра и материалам на их основе; работ, посвященных анизотропным наночастицам серебра, значительно меньше. Между тем, особенности оптических свойств несферических наночастиц, в частности треугольных нанопластинок (ТНП), могли бы сыграть

решающую роль при разработке новых вариантов определения соединений. Высокая чувствительность ТНП серебра в отношении многих аналитов в сочетании с относительной простотой получения и нестандартными способами возникновения аналитического сигнала делают их перспективной альтернативой классическим реагентам, применяемым в спектрофотометрии.

Целью данной работы являлось изучение особенностей окисления ТНП серебра, стабилизированных цитратом натрия и поли(N-винил-2-пирролидоном), пероксидом водорода и его органическими производными для их определения методом спектрофотометрии.

Установлено, что ТНП серебра легко подвергаются окислению под действием пероксидов. Охарактеризованы морфологические и спектральные особенности ТНП серебра до и после взаимодействия с пероксидами. Окисление ТНП серебра сопровождается уменьшением интенсивности полосы ППР наночастиц при длине волны 625 нм, что может быть положено в основу способов спектрофотометрического определения пероксидов. Выявлено влияние структуры пероксида, pH, времени взаимодействия, концентрации ТНП серебра и концентрации пероксидов на изменение спектральных характеристик наночастиц. На основании проведенного исследования разработаны способы спектрофотометрического определения надуксусной кислоты, пероксида водорода и *трет*-бутилгидропероксида. Пределы обнаружения пероксидов в выбранных условиях составляют 6, 54 и 2160 мкг/л соответственно, диапазоны определяемых содержаний — около порядка величины. Относительное стандартное отклонение результатов определений не превышает 0.04. Установлено, что определению пероксидов не мешает 1000-кратный избыток ионов Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Al³⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, NO₃⁻ и CH₃COO⁻. Предложенный в работе подход успешно применен для анализа объектов окружающей среды, косметических препаратов, лекарственных средств. Достоинствами подхода являются простота, экспрессность, хорошие аналитические характеристики, доступность используемого оборудования и легкость реализации тестварианта.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 18-73-10001). Отдельные исследования выполнены с использованием оборудования, приобретенного из средств Программы развития Московского университета.

OPTICAL PROPERTIES OF SOL-GEL COATINGS CONTAINING SILVER NANOPARTICLES

Xolmurodov T.A¹., Stepin S.N.¹, Mirzaev O.O¹., Katnov V.E.¹. ¹Kazan National Research Technological University *e-mail: tima.xolmuradov@mail.ru*

Abstract

The technology of receiving the antireflective coating increasing efficiency of use of sunlight in various service conditions is described. Suspensions of nanodimensional silicon dioxide with tetraethoxysilane as a precursor were synthesized to solve the assigned task. The received suspensions were applied by a dipping method on glass samples followed by the coating formation on a surface of the substrates at various temperatures. As a result of a cure of the received samples under natural conditions transparent film of about 500 nanometers thick having very low strength properties on the surface of glass were formed. Heat treatment led to the improvement of strength of coatings in process with increase of temperature up to 600 °C. Exceeding of this temperature resulted in cracking of coatings. In the course of heat treatment higher than 300 °C formation of a coating was accompanied by the thermolysis of silver nitrate that was introduced into silicon dioxide suspension with a formation of silver particles which size was in the nanoscale distance limits according to the results of Auger electron spectroscopy. Presence of evenly distributed silver

nanoparticles provided an antireflective effect to coatings which at visual observation found expression in the form of the interference phenomenon. The obtained data confirmed prospects of use of nanosilver as a component of coatings on the basis of silicon dioxide in order to confer the antireflective properties.

Keywords Antireflection; Silica; Sol-gel coating; Sylver nanoparticals

1 Introduction

All currently widely used optical systems that allow the transmission of light energy and images are based on the effects of reflection and refraction. Reflection increase means the reduction of light transmittance through a transparent medium. For example, about 8.6% of the incident light at an angle of 0° is reflected from the two interfaces of glass and air, when the refractive index of silicate glass n = 1.51.

Improving the efficiency of optical devices is an urgent issue (Ghosh SS et al. 2012; Rahman A et al. 2015;van de Groep J et al. 2015). The antireflection coating application (or anti-glare coating) is used in areas where light passes through an optical element and it is necessary to reduce the loss of intensity or eliminate reflection (lenses, solar cells, etc.). The most well-known solution to the problem of reducing reflection and increasing light transmittance is the use of low-reflection thin-film interference coatings, the main limitation of which is the impossibility of their application on the large-size optical components. In addition, it is necessary to create multilayer coatings of this type in order to achieve the antireflective effect in a wide range of wavelengths.

Therefore, other ways to reduce reflection and thereby increase the light transmittance of optical objects are searched for. The common cases are eyeglass lenses and camera lenses.

In this study, the low-reflection properties of sol-gel coatings formed on the basis of silicon dioxide and the influence of dispersed nanoscale silver on their optical properties were investigated. The possibility of using nanosilver in low-reflective coatings was shown in the studies, where coatings based on polymethyl methacrylate were used as an example (Gadomsky ON et al. 2013; Gadomsky ON et al. 2014).

2 Experimental

At the first stage of the study, aqueous nanosuspensions of silicon dioxide were synthesized, which were the precursor for obtaining the investigated coatings. Synthesis of SiO_2 sols was carried out according to the known method, including the hydrolysis of tetraethoxysilane (TEOS) and polycondensation according to the reaction equations:

 $\equiv Si-O C2H5 + H2O = \equiv Si-OH + C2H5OH;$ $\equiv Si-O C2H5 + HO-Si \equiv = \equiv Si-O-Si \equiv + C2H5OH;$ $\equiv Si-OH + HO-Si \equiv = \equiv Si-O-Si \equiv + H2O,$

The process of hydrolysis of TEOS occurs most quickly and completely when an appropriate catalyst is used. To obtain silicon dioxide of various structures, two types of synthesis catalyst were used, viz. hydrochloric acid as an acid catalyst and ammonia as alkaline one.

The sols were synthesized by successively mixing a solvent (ethanol), distilled water, a catalyst, and introducing TEOS with continuous stirring. The resulting mixture was stirred for 24 hours until a homogeneous sol was obtained.

During the preliminary experimental studies, the following molar ratios of the components of the reaction mass were selected as optimal ones, TEOS / water / ethanol / hydrochloric acid = 0.25 / 0.95 / 8.00 / 0.10 and TEOS / water / ethanol / ammonia = 0.25 / 1.15 / 8.00 / 0.10.

The study of the dispersion composition of the obtained sols was carried out by the method of dynamic light scattering (DLS) using a Brookhaven 90Plus nanoparticle size analyzer.

3 Results and discussion

Figure 1 shows the lognormal distribution of particles by volume in the SiO_2 sol (a) and the bimodal distribution of particles per volume unit according to the data of the DLS (b), which is characterized by the presence of two main fractions.



Figure 1. Particle distribution by volume in SiO₂ sol obtained in the presence of an alkaline catalyst.

Figure 1b shows that the suspension contains mainly (70 vol.%) nanoparticles, the size of which is between 22.5–26.0 nm. However, particles of a larger size are also present in the suspension (30 vol.%), they correspond to the second maximum on a bimodal distribution curve with particle sizes of 95.0 - 136.5 nm.

Figure 2 shows the unimodal distribution of particles by volume in the SiO_2 sol obtained in the presence of an acid catalyst (a) and the bimodal distribution according to the data of the DLS (b), which is characterized by the presence of two fractions.



Figure 2. Particle distribution by volume in SiO_2 sol obtained from TEOS in the presence of an acid catalyst.

According to Figure 2b, it can be said that the sol contains mostly (95 vol.%) isolated nanoparticles, the size of which is between of 69.00 - 109.00 nm. However, an insignificant proportion (5 vol.%) of aggregates is present in the suspension, it corresponds to the second maximum on the bimodal distribution curve with particle sizes of 205.00 - 300.00 nm.

Coatings based on the obtained suspensions were applied onto the stage glass by a dipping method, thus varying the rate of substrate extraction from the bath with the precursor, using RM-50 tension testing machine. The coating thickness was determined by using probe microscopy.

The study of the optical properties of the coatings was carried out by recording curves of the light reflection and light transmittance of the obtained coatings and painted glasses in the 400-700 nm wavelength range using X-Rite Color and Proscan MC 122 spectrophotometers, respectively. Pure glass similar to the one on which the coatings were applied was used as a reference standard when measuring optical characteristics. Figure 3 shows the light transmittance spectra of coatings based on the sol prepared with an alkaline catalyst.



1 - uncoated glass; 2 – 3%; 2–2%; 4 - 1%; 5 - 5%.

*Figure 3. Transmittance spectra of glasses with SiO*₂ *coatings, obtained by dipping in sols with different concentrations (alkaline catalyst).*

The obtained data allow us to conclude that coatings based on the SiO_2 sol synthesized in the presence of an alkaline catalyst increase the light transmittance of glass (an antireflective effect is observed) in the wavelength range of 350-1100 nm. The largest increase in optical transmittance is recorded for samples with a 2% concentration of SiO_2 in the resulting sol (curve 3), with a maximum of about 97.94% at a wavelength of 450–500 nm (Figure 3).

Figure 4 shows the light transmittance spectra of coatings based on a sol obtained from TEOS in the presence of an acid catalyst.



1 - uncoated glass; 2–5%; 3–3%; 4–1%.

Figure 4. Transmittance spectra of glasses with SiO₂ coatings, obtained by dipping in sols with different concentrations (acid catalyst).

Coatings based on the SiO_2 sol obtained in the presence of an acid catalyst also increase the light transmittance of glass (the antireflective effect) in the wavelength range of 350-1100 nm. The greatest increase in optical transmittance is observed in the 3% sol of SiO_2 (curve 3), with a maximum of about 94.7% at a wavelength of 450-500 nm.

Further studies used a silica sol obtained in the presence of an alkaline catalyst, which had a large low-reflection effect, according to the research.

An Olympus LEXT OLS4000 3D Laser Measuring Microscope was used to evaluate the external appearance of the obtained coatings. Micrographs of coatings of sols with different contents of silicon dioxide obtained in the presence of an alkaline catalyst are shown in Figure 5 and 6.



Figure 5. Micrographs of glasses with SiO₂ coatings obtained by dipping in sols of various concentrations (alkaline catalyst) (% by mass): (a) - 1%, (b) -2%, (c) -3%, (d) - 5%.

According to the data presented in Figure 5, we can conclude that the obtained coatings have a certain texture, which varies depending on the content of silicon dioxide in the precursor.

A glass with a coating of 2% silica sol prepared in the presence of an alkaline catalyst was taken as a reference sample (Figure 3, curve 3).

Figure 6 show the transmittance and reflection spectra of glasses coated by silica with different silver contents regarding the reference sample. Visual observations from different view angles permitted to establish that the coatings had an interference effect.



Figure 6. *Transmittance (a) and reflectance (b) spectra of coated glass samples obtained at the ratio of silica sol/silver being 1–10: 3 and 2–10: 1, regarding the reference sample.*

As it can be seen from Figure 6a, the introduction of silver increases the transmittance and reduces reflection, but the ratio silica/silver being 10: 1 has a more favorable effect on this indicator. This ratio was used later on.

The insignificant antireflection effect after the introduction of nanosilver, suggests that calcination results in leveling of the surface of the coatings, in other words, in a decrease of the antireflection effect from its texture, as compared with the previously obtained data for polymethylmethacrylate coatings. Therefore, the result of the experiments is the net effect of the summation of effects from the introducing nanosilver into the composition of coatings and changing the texture of their surface.

The comparison results of reflectivity and light transmittance of coatings obtained at different temperatures are an indirect proof, they are presented in Figure 7. This comparison allows us to conclude that when the calcination temperature increases, the reflectivity of the coatings increases, and the light transmittance decreases, which is most likely due to the formation of their texture.



Figure7. Transmittance (a) and reflectance (b) spectra of glass samples with coatings obtained at the calcination temperature 1-500 ℃ and 2-600 ℃

4 Conclusion

Determination of a particulate composition of the synthesized silicon dioxide sols by dynamic light scattering showed that in the presence of the acid catalyst larger particles are formed. Their existence has negative effect on aggregative and sedimentation stability of the studied colloidal systems. In turn, the analysis of transmittance spectra of glass plates coated with received sols at different concentration of silicon dioxide allowed to make a conclusion about higher antireflective effect at coatings on the basis of the sol received with use of an alkaline catalysis. As a result of visual inspection of coatings by means of an optical microscope the specific texture of their surface which depends on the content of silicon dioxide nanoparticles was found. It is established that excess of a certain concentration of nanoparticles leads to a cracking of coatings as a result of reaching of the critical value of internal tensions. Introduction to the structure of silver nanoparticles to the coatings formed at the room temperature allows to improve optical properties, however upon calcinating of the samples at temperatures higher than 500 °C a tendency to deterioration in optical properties is observed. Generalization of experimental data allows to draw a conclusion on prospects of the research aimed to study the regularities of the formation of sol-gel coatings with silver nanoparticles for use in the field of optical instrumentation and solar power.

REFERENCES:

- Ghosh S S, Das S, Sil A and Biswas P K 2012 Characterization of individual layers of an optical design based multilayered antireflection coating developed by sol—gel method Journal of Sol-Gel Science and Technology 64 534–42
- 2. Rahman A, Ashraf A, Xin H, Tong X, Sutter P, Eisaman M D and Black C T 2015 Sub-50-nm self-assembled nanotextures for enhanced broadband antireflection in silicon solar cells Nature Communications 6
- 3. Groep J van de, van de Groep J, Spinelli P and Polman A 2015 Single-Step Soft-Imprinted Large-Area Nanopatterned Antireflection Coating Nano Letters 15 4223–8
- 4. Gadomsky O N, Stepin S N, Katnov V E and Zubkov E G 2013 Nanostructured Composite Layers With Quasi-Zero Refractive Index Journal of Applied Spectroscopy 80 726–30
- 5. Gadomsky O N, Altunin K K, Stepin S N, Katnov V E, Rusin A A and Pereskokov E A 2014 Near-field effect in composite nanomaterials with a quasi-zero refractive index Optics Communications 315 286–94

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ УЛЬТРАКОРОТКИМИ ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ ПРИ РАЗЛИЧНОМ ДАВЛЕНИИ STUDY OF SYNTHESIS DYNAMICS OF CERAMIC MATERIALS NANOPOWDERS BY ULTRAFAST LASER PULSES WITH DIFFERENT PRESSURE

Черников А.С., Кочуев Д.А., Вознесенская А.А.

Chernikov A.S., Kochuev D.A., Voznesenskaya A.A.

Россия, Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, an4ny.che@gmail.com

Проблема эффективного синтеза металлических, композиционных, керамических порошковых материалов имеет исключительную актуальность в связи с развитием как порошковой металлургии, так и появлением новых подходов к производству высококачественных керамических материалов, в том числе оптических. Основной проблемой при создании высококачественной керамики является создание материалов для прессования, такими материалами являются порошки исходных компонентов (оксиды, фториды, и т.д.). Задача получения сферических нанопорошков актуальна в направлениях создания прозрачной лазерной керамики [1]. Гранулы данных порошков должны быть минимального размера для обеспечения высокой активности поверхности, иметь малую пористость получаемой заготовки и изотропию свойств получаемого материала. Основным требованиям к таким порошкам является высокая насыпная плотность. Данный параметр достигается при использовании сферических гранул размером не более 100 нм. Используемый порошок не должен содержать жестких агломератов [2]. Фракционный состав данного порошкового материала должен обеспечивать насыпную плотность не менее 0,7 от плотности аналогичного кристаллического материала. Синтез сферических нанопорошков является достаточно сложной задачей, в виду высокой активности получаемых гранул и склонности к образованию агломератов. Тем не менее, при использовании лазерной абляционной обработки возможно осуществлять синтез данного материала [3, 4]. Одним из эффективных методов синтеза высокодисперсных порошковых металлических, композиционных, керамических материалов с узким гранулометрическим составом, совершенной сферической формой является метод диспергирования материалов с помощью лазерного излучения.

В процессе синтеза порошковых материалов рассмотрен подход обработки лазерным излучением при различном давлении в камере. Изменение давления среды в рабочей камере позволяет изменять как размер образуемых гранул материалов, так и эффективность диспергирования.

В работе представлена разработанная лабораторная установка для синтеза металлических и композиционных нанопорошков под действием фемтосекундного лазерного излучения при различном давлении в среде аргона. Установка представляет собой металлический сосуд с окнами для ввода лазерного излучения, окнами для наблюдения процессов, протекающих в области воздействия, камера содержит узлы ввода электрических проводников во внутренний объем, каналы для ввода различных сред, в которых осуществлялась обработка поверхности материалов, систему контроля давления.

В процессе проведения исследований получены ультрадисперсионные порошки титана, карбида титана, оксида кремния. Порошки титана представляют собой сферические гранулы с характерным размером 1-3 мкм. Порошки из карбида титана имеют аналогичную форму и размер, но поверхность покрыта нанокристалическим карбидом титана в состоянии зародышей точек кристаллизации [5]. Порошки из оксида кремния имеют характерный размер основной фракции 10-300 нм. Фазовый состав диспергированных материалов идентичен обрабатываемой заготовке, за исключением гранул с покрытием из карбида титана, так как обработка осуществлялась в реакционной среде, содержащей углерод. Полученный материал может использоваться как в качестве основного материала, так и в качестве легирующей добавки для материала основы. Форма получаемых частиц способствует равномерному распределению лигатуры в формируемом материале [6]. Схематичное изображение экспериментальной установки представлено на Рис.1. На данном этапе обработка проводилась при следующих условиях: сканирование лазерным лучом (2) по двум осям со скоростью 0,2-200 мм/с осуществлялось гальваносканатором, оснащенным плоскопольным объективом с фокусным расстоянием 200 мм (4), источником излучения являлась Yb:KGW фемтосекундная лазерная система (1), длина волны 1030 нм, частота следования импульсов 10 кГц, средняя мощность 150 мкДж. Непрерывный контроль мощности лазерного излучения осуществлялся путем отвода мощности светоделительной пластинкой (3) на головку фотоприемника (11). Перемещение образца вместе с реакционной камерой (5) по вертикальной оси и установка плоскости обрабатываемого образца (8) в фокальную плоскость фокусирующей системы осуществлялось с использованием моторизованного линейного транслятора (9). Внутренний объем рабочей камеры заполнялся аргоном через размещенный на корпусе натекатель, контроль давления осуществлялся через регулятор давления (6) соединенный с сосудом (7).



Рис.1 Схематичное изображение экспериментальной установки: 1 — лазерная система; 2 — лазерный луч; 3 светоделительная пластина; 4 — гальваносканатор; 5 — реакционная камера; 6 — регулятор давления; 7 — сосуд; 8 обрабатываемый образец; 9 — линейный транслятор; 10 — компьютер; 11 — фотодетектор.

Описана энергоемкость процесса получения нанопорошков оксида кремния, селенида цинка и итриевой керамики при использовании фемтосекундного лазерного излучения при энергии 150 мкДж в импульсе и частоте следования импульсов 10 кГц в зависимости от установленного значения давления в реакционной камере. Средняя мощность лазерного излучения составляла 1,5 Вт. При таких условиях были получены частицы сферической формы: основная фракция 50-300 нм составила порядка 85%; 500-2000 нм около 15%, при этом наличие частиц несферической формы не выявлено, образование агломератов также не наблюдалось. В работе [7] описан процесс получения оксидных нанопорошков с использованием импульсного CO₂ лазера. Средняя мощность составляла 600-800 Вт, частота следования импульсов лазерного излучения 500 Гц, с длительностью импульса 160 мкс, при такой конфигурации энергоемкость процесса была порядка 90 кДж/г, производительность операции составила 24 г/ч. В результате синтеза были получены основные фракции сферических гранул 2-40 нм порядка 95%, 200-2000 нм оставшаяся доля. Так же наблюдались гранулы размером 1-100 мкм, не имеющие определенной формы, образовавшиеся в результате растрескивания стенок образованной каверны.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (№075-03-2020-046/1 от 17.03.2020, госзадание ВлГУ ГБ-1187/20)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ivanov M. et al. Sintering and optical quality of highly transparent yb-doped yttrium lanthanum oxide ceramics //physica status solidi c. 2013. T. 10. №. 6. C. 940-944.
- Балабанов С.С. и др. Получение наноразмерных порошков оксида иттрия методом саморапространяющегося высокотемпературного синтеза //Вестник Нижегородского университета им. НИ Лобачевского. – 2011. – №. 2-1.
- 3. Осипов В.В. и др. Лазерный синтез нанопорошков магнитных оксидов железа //Журнал технической физики. 2012. Т. 82. №. 4. С. 123-129.
- 4. Kochuev D.A. et al. Laser ablation of materials by femtosecond laser pulses in liquid media //2018 International Conference Laser Optics (ICLO). – IEEE, 2018. – C. 335-335.
- Kochuev D.A. et al. Formation of microspheres under the action of femtosecond laser radiation on titanium samples in hydrocarbons //Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2018. – T. 951. – №. 1. – C. 012015.
- 6. Калиниченко А.С. и др. Перспективы использования наноразмерных порошков для получения модифицирующих лигатур //Литьё и металлургия. 2015. №. 1 (78).
- 7. Багаев С.Н. и др. Лазерная керамика из оксида иттрия, активированного неодимом //Квантовая электроника. 2008. Т. 38. №. 9. С. 840-844.

НАНОКОМПОЗИТЫ СО СТРУКТУРОЙ ЯДРО-ОБОЛОЧКА НА ОСНОВЕ ИТАКОНАТОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ CORE-SHELL NANOCOMPOSITES PRODUCED FROM TRANSITION METAL ITACONATES

Шершнев В.А., Кудрявцев П.Н., Кнерельман Е.И., Давыдова Г.И., Джардималиева Г.И.

Shershnev V.A., Kudryavtsev P.N., Knerel'man Ye.I., Davydova G.I., Dzhardimaliyeva G.I

¹ Россия, Институт проблем химической физики PAH, femtos@mail.ru

Металлосодержащие нанокопозиты со структурой ядро-оболочка были получены методом контролируемого термолиза в вакууме итаконатов Zn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) и их комплексов с 4,4'-дипиридилом.

Для определения условий термолиза использовали методы ДСК, ДТА и ТГА. На рисунке 1 показано, как меняется характер термического разложения комлекса итаконата никеля с 4,4'-дипиридилом по сравнению с итаконатом никеля.



Рис. 1. Кривые ДСК и ТГА для итаконата никеля(а), кривая ДТА для комплекса итаконата никеля с 4,4'-дипиридилом (б) (инертная атмосфера, 10 °С/мин)

С помощью методов рентгенофазового анализа и электронной микроскопии была показана корреляция между строением и структурой карбоксилатов металлов и нанокомпозитов.



Рис. 2. Спектры РФА для комплекса итаконата никеля с 4,4'-дипиридилом (а, 1) и нанокомопозита на его основе (а, 2). Микрофотографии СЭМ нанокомпозитов на основе итаконата никеля (б) и комплекса итаконата никеля с 4,4'дипиридилом (в)

Работа выполнена по теме государственного задания, № гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9, с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ НАНОКОМПОЗИТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ IN SITU PROPERTIES OF COPPER-CONTAINING NANOCOMPOSITES OBTAINED IN SITU

Шершнева И.Н.¹, Кубинская Д.Я.², Джардималиева Г.И.¹ Shershneva I.N., Kubinskaya D.Ya., Dzardimalieva G.I. ¹ Россия, Институт проблем химической физики Российской Академии Наук, Черноголовка, e-mail: shershneva.inn@gmail.com ² Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, e-mail: daryana.kubinskaya@googlemail.com

В наше время одним из перспективных направлений развития промышленности являются нанокомпозитные материалы. Это обусловлено их сенсорными, защитными, оптическими и другими свойствами. Помимо этого, такие материалы просты в обработке и гибки за счет полимерной матрицы, что открывает широкие возможности для их применения.

В настоящей работе были получены гибридные медьсодержащие нанокомпозиционные материалы на основе полиэтилена высокого давления марки 15803-020 (производитель ООО «Сибур»), изучены их механические и антикоррозионные свойства. В качестве прекурсора для получения медных наночастиц использовали формиат меди (II) (ЭАО «Вектон», ч.). Синтез медьсодержащих нанокомпозиционных материалов происходит с использованием экструдера НААКЕ Minilab по методу in situ в условиях совпадения температурных интервалов разложения прекурсора с температурной областью нахождения полимера в вязкотекучем состоянии. Это способствует формированию высокодисперсных частиц металла и снижает возможность их агломерации.

Состав и структура полученных нанокомпозитов изучены методами элементного анализа, РФА и электронной микроскопией. При содержании наночастиц Си до 3 масс. % увеличивает упруго-прочностные характеристики на 25%, а работу разрушения на 82%.

Антикоррозионные испытания, соответствующие 6 месяцам экспозиции в особо жестких климатических условиях, показали, что на образцах, запечатанных в пленку из не модифицированного ПЭВД, коррозия неравномерная, пятнами, на образцах, запечатанных в пленку ПЭВД+Си3%, коррозия отсутствует совсем. Наночастицы меди в пленках эффективно взаимодействуют с агрессивными газами окружающей среды, нейтрализуя их благодаря хемосорбции на развитой удельной поверхности.

Представленная разработка имеет важное практическое применение в качестве упаковочного барьерного материала. Наночастицы меди, содержащиеся в пленках повышают способность материала защищать от коррозии стальные поверхности как в случае воздействия соляного тумана, так и при испытаниях на атмосферную коррозию, что позволяет рекомендовать их для защиты металлоизделий при их транспортировке или длительном хранении.

Работа выполнена по теме государственного задания № гос. регистрации АААА-А19-119032690060-9 с использованием оборудования аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Ершова О.В., Муллина Э. Р., Чупрова Л. В., Мишурина О.А., Бодьян Л. А. Изучение влияния состава неорганического наполнителя на физико-химические свойства полимерного композиционного материала // Фундаментальные исследования, 2014, № 12, Ч. 3. С.487-491.
- 2. Baker C., Ismat Shah S., Hasanain S. K. Magnetic behavior of iron and iron-oxide nanoparticle/polymer composites // J. Magn. Magn. Mater, 2004, Vol. 280. C.412-418.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ БИОАКТИВНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ АГРОТЕХНОЛОГИЙ SYNTHESIS AND RESEARCH OF BIOACTIVE NANOPARTICLES FOR AGROTECHNOLOGIES

Шилова О.А.^{1,2}, Панова Г.Г.³, Удалова О.Р.³, Аникина Л.М.³, Журавлева А.С.³, Николаев А.М.¹, Коваленко А.С.¹, Копица Г.П.^{1,4}, Синельников А.А.⁵, Баранчиков А.Е.⁶, Хамова Т.В.¹

Shilova O.A.^{1,2}, Panova G.G.³, Udalova O.R.³, Anikina L.M.³, Zhuravleva A.S.³, Nikolaev A.M.¹, Kovalenko A.S.¹,

Kopitsa G.P.^{1,4}, Sinelnikov A.A.⁵, Baranchikv A.E.⁶, Khamova T.V.¹,

¹ Россия, Институт химии силикатов Российской академии наук, olgashilova@bk.ru

² Россия, Санкт-Петербургский электротехнический университет «ЛЭТИ»

³ Россия, Агрофизический научно-исследовательский институт, gaiane@inbox.ru

⁴ Россия Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Научно-исследовательского центра «Курчатовский институт», kopitsa_gp@pnpi.nrcki.ru

⁵ Россия, Воронежский государственный университет, aa_sinelnikov@mail.ru

⁶ Россия, Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва, a.baranchikov@yandex.ru

Применение синтетических наночастиц в агрохимии в качестве биологически активных стимуляторов и микроудобрений является перспективной областью исследований. Однако существуют и сторонники, и противники использования наночастиц в сельском хозяйстве. Поскольку наночастицы влияют на растения сразу через несколько механизмов, а закономерности поведения в окружающей среде определяются множеством аспектов (условия и состав среды обитания, видовые, сортовые особенности реакции растений, тип, концентрации тестируемого вещества и др.), существует необходимость изучать взаимодействие конкретных

наночастиц с конкретными культурами в определенных условиях. В данном докладе рассмотрим наночастицы, обладающие как фотокаталитическими, так и магнитными свойствами.

Магнитные наночастицы оксидов железа вызывают интерес исследователей в связи с их востребованностью в медицине и биомедицине. Конкурентным преимуществом оксидов железа является их относительная безопасность, биосовместимость. Однако до сих пор до конца не выяснено влияние на организм человека, как самого магнитного поля, так и размера наночастиц. Тем не менее, все больше появляются в мире сторонников применения магнитных наночастиц оксидов железа (магнетита и маггемита) в агротехнологиях в качестве источника питательных веществ, для улучшения обмена веществ в растениях и преодоления различных стрессов. Однако, как и в медицине, в агротехнологиях до конца не всегда понятен механизм их действия. Исследования специалистов в области нанотехнологий и агротехнологий и результаты наших исследований свидетельствуют о необходимости изучать влияние наночастиц на каждый вид, сорт, гибрид растений. Очень большое значение имеет концентрация наночастиц, введенных в препарат для обработки семян или вегетирующих растений [1]. Распространенным способом получения наночастиц оксидов железа является их осаждение из водных растворов солей железа (II и III). Однако этот процесс очень чувствителен к условиям проведения синтеза. Как показали наши исследования, в результате такого синтеза трудно получить чистую фазу магнетита или маггемита, обычно образуются твердые растворы маггемита-магнетита, чаще всего получаются твердые растворы маггемита и магнетита [2].

Поэтому, помимо осаждения из водных растворов мы использовали золь-гель метод получения маггемита и магнетита из растворов этиленгликоля. В докладе будут приведены результаты исследования размера, формы, мезоструктуры, фрактальной структуры, фазового состава, магнитных свойств наночастиц оксидов железа, полученных по разным методикам, в том числе в «оболочках» из олеиновой кислоты и SiO₂. (рис. 1).



Рис. 1 ПЭМ-изображения наночастиц, отвечающих составам твердых растворов маггемита-магнетита, полученных методом осаждения из водных растворов солей железа (II, III) с использованием разных технологических приемов (1 – ультразвуковое воздействие, 2 – барботаж аргоном при нагреве 70° С; 4 – выдержка в маточном растворе 24 ч; 5 – с оболочкой SiO₂; 5 – с оболочкой из олеиновой кислоты

Кроме того, в качестве эталонов сравнения изучали коммерческий и природный магнетит. Наночастицы смешивали с водой или с кремнезолями на основе тетраэтоксисилана в различных концентрационных соотношениях, получая суспензии или золь-гель композиции, которые затем использовали для предпосевной обработки семян ряда важных сельскохозяйственных культур. Водные суспензии также применяли для обработки вегетирующих растений. В результате были установлены взаимосвязи между условиями синтеза, свойствами и биологической активностью магнитных наночастиц оксидов железа по отношению к разным сортам ячменя ярового, капусты белокочанной и пекинской, салата.

Фотосенсибилизаторы, такие как оксид титана (в кристаллической модификации анатаза или в смеси с рутилом) под воздействием ультрафиолетового излучения катализируют процесс образования активных форм кислорода, которые могут ингибировать развитие плесневых грибов и подавлять действие фитопатогенов. В то же время, именно индукция активных форм кислорода лежит в основе токсического действия наночастиц диоксида титана, причем реактивность зависит не только от фазового состава, размеров наночастиц, но и от степени окристаллизованности, дефектности структуры и др. Несмотря на большое количество исследований по изучению токсических свойств наночастиц TiO₂, тему нельзя считать достаточно изученной. В докладе будут представлены результаты проверки нашей гипотезы о положительном влиянии предпосевной обработки семян ряда сельскохозяйственных культур, таких как ячмень яровой или капуста пекинская, специально синтезированными кремнезолями на основе тетраэтоксисилана с добавками наночастиц диоксида титана [3]. Методом СЭМ было подтверждено образование функциональных слоев на поверхности семян (рис. 2), а методом MPCA было показано, что функциональные слои, образовавшиеся из кремнезолей, обогащены кремнием (табл. 1).



Рис. 2. СЭМ-изображения поверхности семян пекинской капусты до обработки и после обработки в кремнезоле, обогащенном нанопорошком TiO₂

	Количество элементов, ат. %	
Предпосевная обработка Вода Кремнезоль, содержащий 1об. % ТЭОС	C	Si
Вода	60±2	_
Кремнезоль, содержащий 1об. % ТЭОС	56±2	5±2

Таблица 1. Данные МРСА для семян пекинской капусты

Как видно из данных табл. 1, как необработанные, так и обработанные в кремнезолях семена содержат углерод (60±2 и 56±2 ат. %, соответственно). Однако только поверхность обработанных в кремнезоле семян обогащена кремнием (5±2 ат. %), в то время как на поверхности необработанных семян этого элемента не обнаружено.

D целом, как будет показано в докладе, предпосевная обработка семян как пекинской капусты, так и ячменя ярового положительно повлияла на показатели всхожести и рост растений в начальный период их развития, а также на численный состав эпифитных микроорганизмов, способствующих усвоению полезных веществ растениями.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РНФ (проект № 19-13-00442).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Панова, Г.Г. О влиянии наночастиц оксида железа на растения в вегетативный период развития / Панова, Г.Г., Шилова, О.А., Николаев, А.М., Коваленко, А.С., Удалова, О.Р., Аникина, Л.М., Журавлева, А.С., Хомяков, Ю.В., Вертебный, В.Е., Дубовицкая, В.И. // Агрофизика. 2019. № 1. С. 40–50.
- Шилова О.А. Синтез и исследование функциональных слоев на основе наночастиц диоксида титана и кремнезолей, сформированных на поверхности семян пекинской капусты / Шилова, О.А., Хамова, Т.В., Панова, Г.Г., Корнюхин, Д.Л., Аникина, Л.М., Артемьева, А.М., Удалова, О.Р., Галушко, А.С., Баранчиков, А.Е. // Журнал прикладной химии. - 2020. № 1 (93). - С. 32-42.
- 3. Шилова О.А. Синтез магнитных нанопорошков оксида железа магнетита и маггемита / Шилова, О.А., Николаев, А.М., Коваленко, А.С., Синельников, А.А., Копица, Г.П., Баранчиков А.Е., // Журнал неорганической химии. - 2020. № 3 (65). -С. 1-5.

ВЛИЯНИЕ СТЕАРАТА АЛЮМИНИЯ НА УСТОЙЧИВОСТЬ НАНОЭМУЛЬСИЙ НА ОСНОВЕ УГЛЕВОДОРОДНОГО МАСЛА

INFLUENCE OF ALUMINUM STEARATE ON THE STABILITY OF NANOEMULSIONS BASED ON PARAFFIN OIL

Широких А.Д., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

Shirokikh A.D., Koroleva M.Y., Yurtov E.V.

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

Наноэмульсии широко применяются в полимерной, пищевой, косметической и фармацевтической промышленности [1]. Варьирование их составов и условий получения позволяет добиваться необходимых физико-химических характеристик, размеров капель, стабильности и т.д. Применение различных ПАВ и их комбинаций позволяет стабилизировать наноэмульсии, в том числе за счет замедления процесса оствальдова созревания. Использование не только жидких, но и твердых неионогенных ПАВ способствует формированию тонкой твердой оболочки вокруг капель. На основе таких наноэмульсий могут быть получены нанокапсулы, перспективные для инкапсулирования лекарственных и биологически-активных соединений [2, 3].

В данной работе были исследованы наноэмульсии на основе углеводородного масла с применением смеси неионогенных ПАВ — Tween 80 и Span 80, а также Tween 60 и Span 60 (в объемном соотношении 2,2:1) с добавлением 0,1 мас.% стеарата алюминия. В качестве водной фазы применяли физиологический раствор NaCl (0,15 M). Содержание углеводородного масла и смеси ПАВ составляло 25 и 12,5 об.%, соответственно.

Наноэмульсии были получены методом температурной инверсии фаз путем выдержки смесей при температуре 80-85 °С и последующего охлаждения на ледяной бане с интенсивным перемешиванием. Исследование размеров частиц и стабильности наноэмульсий проводилось методом динамического светорассеяния и анализа светопропускания и обратного светорассеяния монохромного излучения, соответственно.

В случае наноэмульсий, полученных с Tween 80 и Span 80, наблюдалось бимодальное распределение по размерам: средний размер капель составлял 70±20 нм, агрегатов — 500±50 нм. Включение 0,1 мас.% стеарата алюминия в состав данной системы приводило к укрупнению капель до 150±40 нм и агрегатов до 750±80 нм (рис. 1).

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии



Рис. 1. Влияние стеарата алюминия на распределение по размерам капель наноэмульсий, стабилизированных Tween 80 и Span 80

Размер капель наноэмульсий практически не изменялся в течение 10-12 сут в обеих системах. Однако в случае наноэмульсии с 0,1 мас.% стеарата алюминия наблюдалось постепенное укрупнение агрегатов до 1500±200 нм при выдержке в течение 9 сут.

Использование Tween 60 и Span 60 позволяет получать устойчивые к агрегации наноэмульсии с более мелкими каплями и узким распределением их по размерам [2]. Так, в наноэмульсиях без стеарата алюминия средний размер капель, равный 25±10 нм, оставался практически постоянным в течение 14 сут. Так же, как и в случае с наноэмульсиями с Tween 80 и Span 80, при включении стеарата алюминия в состав эмульсий с Tween 60 и Span 60 происходило незначительное укрупнение капель до 35±10 нм (рис. 2).



Рис. 2. Влияние стеарата алюминия на распределение по размерам капель наноэмульсий, стабилизированных Tween 60 и Span 60

Средний размер мелких капель в обеих системах не изменялся на протяжении всего времени выдержки (40 сут). Однако при хранении наноэмульсий без стеарата алюминия свыше 12 сут наблюдалось постепенное укрупнение агрегатов, при этом их доля также увеличивалась. Размер агрегатов в системе с включением стеарата алюминия оставался постоянным на протяжении 20 сут.

Анализ устойчивости показал, что стеарат алюминия лишь незначительно стабилизирует наноэмульсии с Tween 80 и Span 80 — расслаивание наблюдалось спустя 0,5-1,0 ч при температуре 25 °C. Наноэмульсии с Tween 60 и Span 60 оставались стабильными более длительное время, и лишь на 8 сут наблюдалось незначительное отслаивание водной фазы.

Таким образом, включение в состав наноэмульсий стеарата алюминия оказывает на наноэмульсии на основе углеводородного масла с Tween 60 и Span 60 и Tween 80 и Span 80 дополнительное стабилизирующее действие.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 19-53-06014.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Королева М. Ю., Юртов Е. В. Наноэмульсии: свойства методы получения и перспективные области применения // Успехи химии. 2012. Т. 81. № 1. С. 21-43.
- 2. Koroleva M. Y., Nagovitsina T. Y., Yurtov E. V. Properties of nanocapsules obtained from oil-in-water nanoemulsions // Mendeleev Communications. 2015. Vol. 5 (25). P. 389-390.
- Koroleva M. Y., Nagovitsina T. Y., Yurtov E. V. Nanoemulsions stabilized by non-ionic surfactants: stability and degradation mechanisms // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – P. 10369-10377.

НАНОЧАСТИЦЫ СЕРЕБРА В КАРБОКСИМЕТИЛХИТИНЕ, ПОЛУЧЕННЫЕ ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ SILVER NANOPARTICLES IN CARBOXYMETHYL CHITIN OBTAINED BY THERMAL METHOD

Широкова Л.Н., Александрова В.А.

Shirokova L.N., Alexandrova V.A.

Россия, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, e-mail shirokova@ips.ac.ru, alexandrova@ips.ac.ru

Одним из перспективных методов получения нанокомпозитов с наночастицами серебра является синтез наночастиц в растворе полимера. Ранее нами были исследованы различные методы получения наночастиц серебра в матрице 6-О-карбоксиметилхитина (КМХ), такие как радиационно-химический, микроволновый и микроволновый гидротермальный методы синтеза [1-3].

В настоящей работе было использовано термическое восстановление ионов серебра в матрице водорастворимого производного хитина — КМХ. Известно, что хитин и его производные характеризуются комплексом свойств, таких как нетоксичность, биодеградируемость, биосовместимость и др. К числу достоинств этих полимеров относится возможность получения на их основе пленок, волокон, гидрогелей и др. Это обуславливает целесообразность их применения для создания нанокомпозитных материалов, проявляющих выраженную бактерицидную активность.

Водорастворимый полимер КМХ в солевой форме синтезировали из хитина ((1→4)-2-ацетамидо-2деокси-β-D-глюкан) по методу [4]. В качестве карбоксилирующего агента использовали CH₂CICOOH, которой обрабатывали предварительно активированный хитин в присутствии избытка NaOH в водно-спиртовой среде при повышенной температуре 72 °C. В результате получали КМХ со среднемассовой молекулярной массой 7 × 10⁴ и степенью карбоксиметилирования 1.0.

Электронные спектры регистрировали на УФ-ВИД спектрофотометре "Specord M-40" ("Carl Zeiss", Германия) в кварцевой кювете с длиной оптического пути 1 мм при 20 °С, раствор сравнения —

бидистиллированная вода. Микрофотографии получали на электронном микроскопе "Leo ab Omega" ("Carl Zeiss", Германия).

Термическое восстановление ионов серебра проводили в водном растворе КМХ (0.5 мас. %). Затем добавляли водный раствор AgNO₃ до достижения концентрации 3.5 и 7.0 ммоль/л в растворе KMX. Полученный раствор, содержащий KMX и AgNO₃, подвергали термической обработке на установке, позволяющей контролировать температуру рабочего раствора. Реакцию проводили при постоянном перемешивании и температуре 85 °C в течение 30 мин.

На рис. 1 представлены электронные спектры КМХ с наночастицами серебра (с максимумом полосы поглощения 0.60 и 1.65 при длине волны 420-440 нм), полученные на основе КМХ при степенях заполнения 0.2 и 0.4 согласно изотерме сорбции [5].

На электронных микрофотографиях этих систем (рис. 2) видно, что для КМХ при степенях заполнения 0.2 (рис. 2а) и 0.4 (рис. 2б) образуются наночастицы серебра размером 20—30 нм (для степени заполнения 0.2) и 10—15 нм (для степени заполнения 0.4) сферической формы.

Таким образом, показано, что термическое воздействие на раствор КМХ, содержащий ионы серебра, приводит к образованию наночастиц серебра размер которых можно регулировать путем изменения степени заполнения макромолекулы КМХ ионами серебра.

Авторы благодарят исследователей Центра коллективного пользования МГУ им. М.В. Ломоносова за проведение анализа методами ПЭМ и локальной дифракции электронов.

Работа выполнена в рамках Госзадания Института нефтехимического синтеза РАН.



Рис. 1. Электронные спектры коллоидного раствора, полученного при термическом синтезе наночастиц серебра в матрице КМХ при степени заполнения ионами серебра КМХ 0.2 (1) и 0.4 (2)



Рис. 2. Электронные микрофотографии и соответствующие им дифракционные картины пленок из водных коллоидных систем КМХ-наночастицы серебра при степенях заполнения 0.2 (а) и 0.4 (б)

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Shirokova, L.N., Alexandrova, V.A. Radiation-chemical synthesis of silver nanoparticles in carboxymethyl chitin // Dokl. Phys. Chem. 2015. V. 464. № 2. P. 234-237.
- 2. Широкова Л.Н., Бондаренко Г.Н., Бессонов И.В. Микроволновый синтез наночастиц серебра в матрице карбоксиметилхитина в присутствии глюкозы // Известия Уфимского научного центра РАН. 2016. № 1-3. С. 107-109.
- 3. Alexandrova V.A., Shirokova L.N., Sadykova V.S., Baranchikov A.E. Antimicrobial activity of silver nanoparticles in a carboxymethyl chitin matrix obtained by the microwave hydrothermal method // Appl. Biochem. Microbiol. 2018. V. 54. № 5. P. 496-500.
- 4. Wongpanti P., Sanchavanakit N., Supaphol P., Tokura S., Rujiravanit R. Preparation and characterization of microwave-treated carboxymethyl chitin and carboxymethyl chitosan films for potential use in wound care application // Macromol. Biosci. 2005. V. 5. № 10. P. 1001-1012.
- 5. Aleksandrova V.A., Shirokova L.N. Radiation-chemical reduction of silver ions in polyelectrolyte matrix— carboxymethyl chitin// Polym. Sci., Ser. B. 2018. V. 60, № 6, P. 727-734.

СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ КЕРАМИК ҮВ:(SC,Y)2O3 С ПОМОЩЬЮ ВАКУУМНОГО СПЕКАНИЯ COOTBETCTBУЮЩИХ ПОРОШКОВЫХ СРЕД SYNTHESIS OF COMPOSITE CERAMICS YB (SC, Y)2O3 USING VACUUM SINTERING OF CORRESPONDING POWDER MEDIA

Шитов В.А.¹, Лукьяшин К.Е.¹, Васин Д.А.², Максимов Р.Н.^{1,2} Shitov V.A., Luk'yashin K.E., Vasin D.A., Maksimov R.N. ¹ Россия, Институт электрофизики УрО РАН, e-mail:vlad@iep.uran.ru ² Россия, Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, e-mail: romanmaksimov@e1.ru

В настоящее время существует острая потребность промышленных и научных организаций в высокоэффективных твердотельных лазерах с фемтосекундной длительностью импульса, которая может быть удовлетворена путем внедрения принципиально нового класса т.н. композиционных керамических лазеров при условии создания технологии, позволяющей синтезировать поликристаллические активные среды с пространственно меняющимся составом. Благодаря локальному перекрытию спектров эмиссии активных ионов в разных кристаллических матрицах достигается уширение полосы усиления, что позволяет получать более короткие длительности импульсов по сравнению с тем, что реализуется в однокомпонентных лазерных средах. Так в комбинированной керамической паре Yb:Y₂O₃—Yb:Sc₂O₃ с общей шириной полосы усиления 27.3 нм получена рекордно короткая длительность лазерных импульсов 53 фс [1]. Недостатком данного подхода является соединение активных сред с помощью оптического контакта, который обладает низкой термостойкостью, что ведет к возникновению принципиальных ограничений по эффективности и выходной мощности лазерного излучения.

В настоящей работе приводятся данные по исследованию возможности изготовления композиционных керамик комбинированных структур (Yb:(Y_(1-x)Sc_x)₂O₃, где x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1.0) с помощью вакуумного спекания послойно скомпактированных порошковых сред.

Для синтеза требуемых нанопорошков были изготовлены твердые мишени следующих составов: Yb_{0.1}Y_{1.9}O₃, Yb_{0.1}(Sc_{0.25}Y_{0.75})_{1.9}O₃, Yb_{0.1}(Sc_{0.5}Y_{0.5})_{1.9}O₃, Yb_{0.1}(Sc_{0.75}Y_{0.25})_{1.9}O₃, Yb_{0.1}Sc_{1.9}O₃. В качестве исходных материалов использовались микроразмерные порошки оксидов иттербия, скандия, иттрия и циркония (незначительное количество в виде спекающей добавки) с содержанием основного вещества на уровне 99.5% и более, которые взвешивались в требуемых пропорциях и механически перемешивались в течение 24 ч. Далее полученные смеси методом одноосного статического прессования давлением 10 МПа компактировались в цилиндры диаметром 65 мм и высотой 18-22 мм, обжигались на воздухе при температуре 1300 °C в течение 5.5 часов для приобретения необходимой механической прочности и впоследствии служили в качестве мишеней.

Испарение мишеней производилось при помощи импульсно-периодического CO₂-лазера в потоке воздуха атмосферного давления с объемным расходом 4.3 м³/час. Образующиеся в лазерном факеле наночастицы, микронные капли и осколки мишени вместе с потоком газа переносились сначала в циклон для улавливания микронных частиц, а затем в рукавный фильтр, где осаждалась подавляющая часть наночастиц. Мишень перемещалась с помощью механического привода, чтобы обеспечить ее однородную выработку. В зависимости от состава мишени производительность получения варьировалась от 15 до 25 г/час. При этом массовый выход наночастиц с одной мишени составлял ~27–30 масс.%.

Для установления отклонения состава синтезированных нанопорошков от состава лазерной мишени проводился эмиссионный спектральный анализ с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) с использованием спектрометра Optima 2100 DV (PerkinElmer, США). Результаты измерений сведены в таблице 1.
Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии

Планируемый	Образец	Массовая доля, вес. %				Итоговый
СОСТАВ		Yb	Y	Sc	Zr	состав
Yb _{0.1} Y _{1.9} O ₃	Мишень	7.03	66.4	-	1.69	$Yb_{0.104}Y_{1.896}O_3$
	Нанопорошок	7.65	70.7	-	1.96	$Yb_{0.112}Y_{1.888}O_3$
Yb _{0.1} Sc _{1.9} O ₃	Мишень	10.73	0	49	2.3	Yb _{0.1} Sc _{1.9} O ₃
	Нанопорошок	10.81	0	47.8	2.21	Yb _{0.11} Sc _{1.89} O ₃
Yb _{0.1} (Sc _{0.25} Y _{0.75}) _{1.9} O ₃	Мишень	7.63	51.8	9.45	2.11	$(Yb_{0.052}Sc_{0.264}Y_{0.684})_2O_3$
	Нанопорошок	8.43	46.8	9.73	1.84	$(Yb_{0.062}Sc_{0.273}Y_{0.665})_2O_3$
Yb _{0.1} (Sc _{0.5} Y _{0.5}) _{1.9} O ₃	Мишень	8.24	37.3	20.4	1.78	$(Yb_{0.051}Sc_{0.508}Y_{0.441})_2O_3$
	Нанопорошок	9.17	35.0	20.7	1.95	$(Yb_{0.058}Sc_{0.508}Y_{0.434})_2O_3$
$Yb_{0.1}(Sc_{0.75}Y_{0.25})_{1.9}O_3$	Мишень	9.43	21.9	32.8	2.78	$(Yb_{0.05}Sc_{0.722}Y_{0.228})_2O_3$
	Нанопорошок	10.22	18.3	34.2	2.07	$(Yb_{0.058}Sc_{0.742}Y_{0.2})_2O_3$

Таблица 1. Результаты ICP MS анализа твердых мишеней и синтезированных нанопорошков различного состава

Из результатов, представленных в таблице, следует, что испарение сложных оксидов сопровождается изменением содержания легкоплавкого компонента (Yb₂O₃ и Sc₂O₃), поток паров которого с мишени больше, чем поток тугоплавкой компоненты (Y₂O₃, и ZrO₂). С другой стороны, пары мишени обогащены легкоплавкой компонентой, а расплав в кратере оказывается обедненным. Однако расплав выдавливается из кратера в виде бруствера или разбрызгивается в виде капель и таким образом снова испаряется вещество, не обедненное легкоплавкой компонентой, что, возможно, и приводит к росту ее содержания в нанопорошке.

Исследование однородности распределения химических элементов в отдельных наночастицах проводилось с использованием просвечивающего растрового электронного микроскопа (ПРЭМ, FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN TMP) и метода микрорентгеноспектрального анализа (MPCA). В качестве примера на рис. 1 представлены результаты картирования элементного состава индивидуальных наночастиц твердого раствора оксидов иттербия, иттрия и скандия. Из этих изображений следует, что компоненты равномерно распределены по поверхности наночастиц, повышенной концентрации какого-либо элемента не выявлено.



Рис.1 Картирование элементного состава индивидуальных наночастиц на основе твердого раствора оксидов иттербия, иттрия и скандия

После синтеза все нанопорошки подвергались тепловой обработке при температуре 950-1100 °С в течение 3 часов с целью получения стабильной кубической фазы. Далее методом одноосного статического

прессования отожженные нанопорошки давлением 200 МПа компактировались в цилиндры диаметром 15 мм и высотой 3–3.5 мм. Относительная плотность прессовок, рассчитанная по геометрическим размерам, в зависимости от состава составляла 44-47% от теоретической. Для снятия механических напряжений и удаления органических следов полученные компакты дополнительно прокаливались в воздушной печи при температуре 800 °C в течение 3 часов. Спекание компактов осуществлялось в вакуумной печи при температуре 1780 °C и остаточном давлении газов 10⁻⁵ мбар в течение 10 часов. После спекания все керамики подвергались просветляющему обжигу на воздухе при температуре 1400 °C в течение 2 часов и полировке плоских поверхностей до зеркального блеска с использованием алмазных паст. На рис. 2 представлены спектры пропускания синтезированных керамик.



Рис. 2 Спектры пропускания синтезированных керамик $Yb:(Y_{(1-x)}Sc_x)_2O_3$

Как видно, наилучшее светопропускание (T>80%) демонстрируют образцы составов: (5.6Yb 94.4Y)₂O₃, (6.2Yb 66.5 Y27.3Sc)₂O₃ и (5.8Yb 43.4Y 50.8Sc)₂O₃ в то время как керамика состава (5.5Yb 94.5Sc)₂O₃ получилась почти непрозрачной. Низкое светопропускание образцов с высоким содержанием скандия может быть вызвано повышенным содержанием примесей в исходном сырье и, как следствие, в нанопорошке, либо недостаточной температурой спекания, обусловленной конструкционными особенностями вакуумной печи.

Для приготовления композиционных керамик нами были отобраны составы, на которых в реализуемых экспериментальных условиях достигаются наилучшие результаты по светопропусканию. С этой целью нанопорошки (5.6Yb 94.4Y)₂O₃, (6.2Yb 66.5 Y27.3Sc)₂O₃ и (5.8Yb 43.4Y 50.8Sc)₂O₃ в свободной засыпке попарно слоями укладывались в матрицу для прессования и только после этого подвергались уплотнению. Режимы прокалки компактов, их спекания и просветляющего обжига керамик оставались прежними.

На рис. 3 представлены фотографии торцевого шлифа двухслойных образцов керамик, полученных методом спекания послойного скомпактированного нанопорошка. Образец (5.6Yb 94.4Y)₂O₃ / (6.2Yb 66.5 Y27.3Sc)₂O демонстрирует монолитную структуру без визуализации границы (рис. 3 а).

В то же время попытки синтезировать двухслойную керамику состава: (5.6Yb 94.4Y)₂O₃ / (5.8Yb 43.4Y 50.8Sc)₂O₃ методом послойного компактирования не увенчались получением монолитной структуры (рис. 3 б). Характерный вид такого композита представлен на рис. 5. Видно, что

припекание слоев происходит только в центральной части, в то время как ближе к границам наблюдается их полное отсоединение, вероятнее всего вызванное разницей в скорости усадки порошковых слоев. Кроме того, один из слоев (в случае, представленном на рис. 4 это (5.8Yb 43.4Y 50.8Sc)₂O₃) зачастую раскалывался по всему объему. К сожалению, такая "ненадежная" структура исключает возможность полировки и, следовательно, проведения микроструктурных и оптических исследований.



Рис. 3 Фотографии шлифа поверхности двухслойных композитных керамик, полученных с помощью вакуумного спекания различных порошковых сред: a) (5.6Yb 94.4Y)₂O₃ / (6.2Yb 66.5 Y27.3Sc)₂O; б) (5.6Yb 94.4Y)₂O₃ / (5.8Yb 43.4Y 50.8Sc)₂O₃



Рис. 4. Фотография образца двуслойной керамики (5.6Yb 94.4Y)₂O₃ / (5.8Yb 43.4Y 50.8Sc)₂O₃

На рис. 5 представлен спектр пропускания двуслойного образца керамики (5.6Yb 94.4Y)₂O₃ / (6.2Yb 66.5 Y27.3Sc)₂O толщиной 2.1 мм и распределение рассеивающих центров по глубине, установленное методом прямого подсчета.



Рис. 5 Спектр пропускания двуслойной керамики (5.6Yb 94.4Y)₂O₃ / (6.2Yb 66.5 Y27.3Sc)₂O. На вставке: распределение рассеивающих центров по глубине

Коэффициент пропускания на длине волны λ=1070 нм составил T=81.543%. Низкое объемное содержание рассеивающих центров (5.66 ppm) и характер их распределения позволяет судить о достаточно высоком качестве полученной поликристаллической структуры. В то же время сосредоточение рассеивающих центров вблизи границы раздела свидетельствует о наличии повышенной дефектности в этой зоне, вероятно вызванной неравномерностью скоростей усадки различных порошковых слоев.

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 18-03-00649 А. Авторы выражают благодарность Е.В. Тихонову и А.Н. Орлову за проведение работ по синтезу нанопорошков и измерению спектров пропускания, соответственно.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Tokurakawa M., Shirakawa A., Ueda K., Yagi H., Noriyuki M., Yanagitani T., Kaminskii A.A., Diode-pumped ultrashort-pulse generation based on Yb³⁺:Sc₂O₃ and Yb³⁺:Y₂O₃ ceramic multi-gain-media oscillator // Optics Express, 2009, 17. №5. P. 3353-3361.
- 2. Osipov V.V., Kotov Yu.A., Ivanov M.G., Samatov O.M., Lisenkov V.V., Platonov V.V., Murzakaev A.M., Medvedev A.I., Azarkevich E.I., Laser synthesis of nanopowders // Laser Physics, 2006, № 16. C. 116-125.
- Kaminski A.A., Ueda K., Konstantinova A.F., Yagi H., Yanagitani T., Butashin A.V., Orekhova V.P., Lu J., Takaichi K., Uematsu T., Musha M., Shirokava A., Refractive indices of laser nanocrystalline ceramics based on Y₃Al₅O₁₂ // Crystallography Reports, 2003, 48. №6. P. 1041-1043.

НАНОСЛОИСТЫЕ АЛЮМОМАТРИЧНЫЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С ПОВЫШЕННЫМИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ NANO-LAYERED ALUMO-MATRIX DISPERSION-HARDENED COMPOSITE MATERIALS WITH IMPROVED PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Шляпин С.Д., Иванов Д.А., Аккужин Н.Д. Shlyapin S.D., Ivanov D.A., Akkuzhin N.D. Россия, Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),

sshliapin@yandex.ru

Разработка и применение композиционных материалов (КМ) является одним из магистральных направлений развития современного материаловедения и машиностроения.

В настоящее время в порошковой металлургии значительное внимание уделяется разработке алюмоматричных КМ с повышенными за счет использования упрочняющих дисперсных частиц наноразмерного диапазона физико-механическими свойствами [1].

Типичным представителем таких материалов является САП (спеченный алюминиевый порошок), зарубежным аналогом которого является SAP (Sintered Aluminum Powder), содержащий Al₂O₃ в пределах 4-23 % [2,3]. Примечательно, что материал САП, в отличие от алюминиевых сплавов, сохраняет высокую прочность до 500 °C, что объясняется стабильностью частиц Al₂O₃ в алюминиевой матрице.

Значительная удельная прочность алюмоматричных КМ определяет широкий спектр их применения в качестве конструкционных, жаропрочных и функциональных материалов в различных отраслях техники [1,2].

При разработке КМ активно используют различные приемы введения в алюминиевую матрицу упрочняющих дисперсных частиц [2]. Однако применительно к частицам наноразмерного диапазона равномерное их распределение по объему матричного материала часто затруднено из-за эффекта агломерирования. Поэтому предпочтительно нанодисперсное упрочнение осуществлять по принципу in-situ, когда упрочняющие равномерно распределенные наночастицы формируются в процессе получения исходного порошка или в объеме матрицы в процессе получения материала. При этом равномерность распределения наноразмерных упрочняющих частиц, как и эффект упрочнения, напрямую связаны с дисперсностью порошка основы КМ.

В связи с этим особый интерес представляет такой вид порошковой продукции из алюминия, как пудра.

Существует много марок алюминиевых пудр с очень высокой удельной поверхностью для применения в некоторых специальных областях техники, например, для производства краски, пиротехнических изделий и в качестве компонента твердого топлива. Наиболее дисперсной является пудра марки ПАП-2. Частицы чешуйчатой формы размером порядка 50 на 100 мкм и толщиной 250-500 нм покрыты пленкой оксида алюминия толщиной 1-10 нм. Такие параметры делают пудру исключительно интересным материалом для создания новых нанослоистых дисперсно-упрочненных КМ в системе AI — Al₂O₃. Однако ранее пудра не использовалась в традиционных процессах порошковой металлургии из-за крайне низких технологических свойств, главным из которых было отсутствие формуемости.

На протяжении ряда лет авторами разрабатываются различные методы экономичного получения алюмоматричных КМ из промышленного алюминиевого порошка ПАП-2, базирующиеся как на реакционном спекании в режиме фильтрационного горения на воздухе, так и на спекании (твердофазном и жидкофазном) порошковых заготовок в вакууме [4-6].

На примере пудры ПАП-2 была показана принципиальная возможность получения из высокодисперсных порошков новых нанослоистых дисперсно-упрочненных КМ системы AI — AI₂O₃. Однако для практической реализации предлагаемых решений необходимо решить ряд научных и технических вопросов.

Таким образом, можно констатировать, что исследование процессов получения данного класса материалов является актуальной научной и практической задачей.

Материалы и методы исследования

Для изготовления слоистого алюмоматричного дисперсно-упрочненного композиционного материала на основе AI-AI₂O₃ в качестве исходного сырья использовали высокодисперсный алюминиевый порошок марки ПАП-2 (ГОСТ 5494-95). Чешуйчатые частицы данного порошка покрыты тонким слоем стеарина (~ 3% масс) - жировой добавкой, вводимой в измельчаемый материал на этапе его помола в шаровой мельнице для защиты порошка от возгорания [3].

Образцы материала получали прессованием порошка ПАП-2 под давлением от 300 до 900 МПа с последующим спеканием порошковых заготовок в вакууме по режиму: нагрев до 630 °C (изотермическая выдержка — 1 ч), подъем температуры до 650 °C с последующей изотермической выдержкой от 10 минут до 2 часов.

Механические испытания для определения предела прочности при поперечном изгибе ($\sigma_{_{H3r}}$) и критического коэффициента интенсивности напряжений (параметра трещиностойкости K_{1c}) проводили при комнатной температуре на установке TIRATEST — 2300 (Германия) при скорости деформирования 1 мм/мин *(условие статического нагружения).*

При этом определение $\sigma_{\rm изг}$ проводили в соответствии с ГОСТ 18228 — 94 на балочках прямоугольного сечения.

Параметр трещиностойкости К_{1с} получали согласно ГОСТ 25.506-85 путем изгиба сосредоточенной нагрузкой призматических образцов с инициирующим боковым надрезом (радиус кривизны его вершины - 50 мкм). Надрез создавали путем прорезания образца алмазным кругом на глубину 0,5 от его высоты.

Ударную вязкость (КСU) определяли на призматических образцах с U-образным надрезом по ГОСТ 9454-78, используя маятниковый копер Zwick HIT50P (Германия). Скорость ножа маятника в момент удара составляла ~ 7 м/с (условие ударного приложения нагрузки).

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с поверхности шлифов после их химического травления. Для съемки дифракционных спектров использовали дифрактометр ARLXTRA (Швейцария).

Структуру поверхности исходных частиц, травленых шлифов и фрактограммы поверхностей разрушения образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на микроскопе Nova NanoSem 650 (США) и оптической микроскопии с помощью микроскопа Axio Observer. A1m (Германия) и др..

Результаты исследования и их обсуждение

Вид чешуйчатых частиц ПАП-2 представлен на рис. 1а. Изломанная кромка является следствием отрыва по межзеренным границам соседних плоских зерен в измельчаемых в шаровой мельнице частицах под действием возникающих сдвиговых напряжений при ударно-истирающем воздействии мелющих тел. На поверхности частиц присутствует защитная пленка оксида алюминия толщиной до 10 нм (рис.16). Эта пленка при нагреве исходного порошка или прессовки из него в вакууме (630 °C, 1 час) растрескивается из-за различия КТЛР алюминия и его оксида и сфероидизируется с образованием наноразмерных включений (рис. 1в).





б)



Рис. 1 а)- Вид исходных чешуйчатых частиц ПАП-2 (длина масштабной линии- 5 мкм);

6)- Оксидная плёнка на поверхности алюминиевой частицы (просвечивающий электронный микроскоп EM-301;

в)- Наноразмерные включения AI₂O₃ на поверхности частиц алюминия (длина масштабной линии- 1 мкм).

в)

Среди различных возможных вариантов спекания прессовок из пудры ПАП-2 наиболее высокие характеристики получены при реализации жидкофазного спекания прессовок.

Спекание материала по жидкофазному механизму обеспечивало появление эвтектического расплава (эвтектика AI/AI₄C₃) [7]. Появление эвтектики объясняется термическим разложением стеарина в вакууме с формированием углеродного остатка на поверхности чешуйчатых алюминиевых частиц в объеме прессовки и последующим синтезом карбида алюминия.



a)

б)

Рис. 2 Структура спеченного материала (оптический микроскоп): а), б) — в плоскости прессования и в поперечном направлении (длина масштабной линии — 100 мкм)

Слоистая структура спеченного материала (рис.2) формировалась благодаря жидкофазному сращиванию расплавом эвтектики чешуйчатых алюминиевых частиц по их сопрягаемым плоскостям. При охлаждении из эвтектического расплава выделяются пластинчатые алюмокарбидные кристаллы AI₄C₃ (рис.3а). О размерах зерна в слоях алюминия можно судить по съёмке с кристаллографическим контрастом (рис.3б).

Таким образом, дисперсионное упрочнение алюминиевой матрицы обеспечивается за счет наноразмерных частиц разной природы: алюмокарбидных кристаллов и сфероидизированных фрагментов пленки AI₂O₃, эффективно тормозящих движение дислокаций при нагружении (рис.3а).



Рис. 3 а)-РЭМ-микроструктура и б)- кристаллографический контраст КМ. (Длина масштабной линии — 4мкм)

Методом РФА установлено, что увеличение времени изотермической выдержки при температуре спекания (650 °C) приводит к постепенному возрастанию количества как карбидной, так и оксидной фазы (Таблица 1).

Режим спекания	Содержание кристаллических фаз, %, масс.			
	AI	AI_4C_3	δAI_2O_3	
650 °С, 10 мин	93	6	1	
650 °С, 60 мин	89	8	3	
650 °С, 120 мин	80	14	6	

Таблица 1. Фазовый состав материала в зависимости от режима его спекания в вакууме

Полученные спеканием образцы подвергали различным методам прочностных испытаний. Как следует из фрактограмм поверхности образцов после их испытання на ударную вязкость (рис.4а), разрушение происходит путем реализации высокоэнергоемкого механизма, сопровождающегося сдвигом многослойных пакетов в области приложения нагрузки, а также их поперечным изломом с образованием ступенек. Кроме того, наблюдается образование характерных «ямок вязкого излома» (рис.4б) вследствие торможения трещины на наноразмерных включениях оксида алюминия и карбида алюминия. Это обеспечивает материалу высокую ударную вязкость.



a)

б)

Рис. 4 Вид поверхности изломов образцов после испытания на ударную вязкость:а)- длина масштабной линии — 500 мкм; б)- длина масштабной линии — 4 мкм

Спекание прессовок из порошка ПАП-2 в вакууме обеспечивает наиболее высокий уровень физикомеханических свойств (таблица 2).

Плотность, г/см ³	≥ 2,6
Пористость,	≤ 3 %
Предел прочности при изгибе, МПа	≥ 600
Предел прочности при растяжении, МПа: 20 °С	≥ 280
500 °C	≥ 80
Твердость, НВ	~ 80
Трещиностойкость К _{1С} , МПа · м ^{1/2}	~ 20
Ударная вязкость КСU, Дж/м ²	~ 1· 10 ⁵ (на уровне титана ВТ22)
Коэффициент трения в паре с ШХ15 (в зависимости от варианта	0,17÷0,5
технологии)	

Таблица 2. Основные характеристики разрабатываемых КМ (спекание в вакууме)

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии

Как следует из результатов, представленных в таблице, прочностные свойства разрабатываемых КМ, без дополнительного легирования и термообработки превосходят свойства большинства традиционных сплавов, уступая только высокопрочным сложнолегированным алюминиевым сплавам, таким как Д1АТ, Д16Т и B95AT1. Однако эти сплавы, как и все другие традиционные алюминиевые сплавы, с повышением температуры эксплуатации резко теряют прочность. При температуре выше 300 °С их использовать нельзя.

Свойства материалов, спеченных на воздухе, изученные ранее [4], для сравнения представлены в таблице

3.

Плотность, г/см ³	2,3 - 2,5
Пористость,	7 - 5 %
Предел прочности при изгибе, МПа	300-320
Предел прочности при растяжении, МПа: 20 °С	~170
Твердость, НВ	~ 130
Ударная вязкость КСU, Дж/м ²	~ 1· 10 ³

Таблица 3. Основные характеристи	іки разрабатываемых КМ	(спекание на воздухе)
----------------------------------	------------------------	-----------------------

Как следует из сравнения таблиц 2 и 3, при спекании на воздухе прочностные характеристики заметно ниже. Однако они остаются на достаточно хорошем уровне, а спекание на воздухе в простых муфельных печах на порядок дешевле, чем спекание в вакуумных печах. При этом появляется дополнительная возможность варьирования содержания оксида алюминия и связанное с этим изменением некоторых свойств.

Следует ожидать, что использование для спекания атмосферы водорода и азота может придать материалу дополнительные функциональные свойства.

Способы получения КМ защищены 10 патентами РФ.

В целом, можно сделать вывод, что развитие предложенного подхода получения КМ применительно к другим матричным металлам может стать самостоятельным направлением создания новых композиционных материалов.

Исследования выполнены в рамках базовой части государственного задания ВУЗам №11.7568.2017/Б4 с использованием оборудования ресурсного центра коллективного пользования «Авиационно-космические материалы и технологии» МАИ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Dinesh K., Geeta A., Rajesh P. Properties and characterization of AI Al₂O₃ composites processed by casting and powder metallurgy routes (review) // Intern. Jour. of latest trends in engineering and technology. 2013. vol.2. issue 4 july. P. 486 – 496.
- 2. Иванов Д.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д. Композиционные материалы. М.: Юрайт, 2019. 253 с.
- 3. Гопиенко В.Г., Смагоринский М.Е., Григорьев А.А., Белавин А.Д. Спеченные материалы из алюминиевых порошков. М.: Металлургия, 1993. 320 с.
- 4. Иванов Д.А., Иванов А.В., Шляпин С.Д.. Физико-химические аспекты технологии слоистого кермета AI₂O₃ AI, полученного с использованием метода реакционного спекания // Известия ВУЗов.Порошковая металлургия и функциональные покрытия.2010, №4, с.34-44.
- Ivanov D.A., Sitnikov A.I., Ivanov A.V., Shljapin S.D. The use of PAP 2 aluminum powder to fabricate powder composite: perculiarities of technology, structure, and physicomechanical properties of composites. Part 2. Study of composite properties and structure // Russian journal of nonferrous metals. 2017. v.58. №2. p. 149–160.

- Ivanov D.A., Shlyapin S.D., Val´yano G.E., Fedorova L.V. Peculiarities of granulation of the PAP-2 aluminum powder in the technology of the Al-Al₂O₃ powder composite with a layered structure // Russian journal of non-ferrous metals. 2019. v. 60. № 1. P. 81 86.
- 7. Мондольфо Л.Ф. Структура и свойства алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1979. 640 с.

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ТОНКИХ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ ON THE FEATURES OF POLARIZATION SWITCHING IN A THIN FERROELECTRIC FILMS

Шуба А.В., Нечаев В.Н

Shuba A.V., Nechaev V.N.

Россия, Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н.Е.Жуковского и Ю.А.Гагарина» (г. Воронеж), shanvit@rambler.ru

Как известно, исследование переполяризации в тонких сегнетоэлектрических пленках (СЭП) является важнейшей задачей, определяющей развитие наноэлектроники на основе сегнетоэлектрических материалов [1,2]. Процесс роста энергетически выгодных доменов за счет движения доменных стенок (неоднородное переключение), связанный с переполяризацией, хорошо изучен, начиная с работ [3,4]. Иначе обстоит дело в случае ультратонких монокристаллических пленок, находящихся в однодоменном состоянии. Здесь возможны как образование энергетически выгодных (по полю) доменов с их последующим увеличением, так и бездоменный механизм переполяризации (однородное переключение). Технология получения сверхтонких пленок была разработана в конце прошлого века [5], что дало возможность исследовать кинетику переключения в сверхтонких СЭП [6-8]. Например, в пленках Ленгмюра-Блоджетт из 70% сополимера винилиденфторида толщиной менее 30 монослоев величина коэрцитивного поля практически не изменяется [7], что свидетельствует о невозможности роста обратных доменов или на однородный механизм переключения. Экспериментально установленное значение критической толщины для пленки титаната бария, при которой сохраняется динамика доменов, составляет 6-8 нм [8]. Однако, в работе [9] описана петля гистерезиса для пленки сегнетоэлектрического полимера толщиной в 2 монослоя. Следует отметить, что полученные в экспериментах [7–9] критические значения коэрцитивного поля существенно ниже аналогичных значений, рассчитанных с привлечением теории Гинзбурга-Ландау, не учитывающей наличие доменов, что свидетельствует в пользу неоднородного переключения поляризации для сверхтонких СЭП. На данный момент остается открытым вопрос о существовании критической толщины пленки, ответственной за смену механизма переключения в сверхтонких СЭП. В случае неоднородного переключения также не решен вопрос о размере зародыша обратного домена, способного к дальнейшему росту (критическом размере) и его зависимости от толщины пленки, свойств поверхности и напряженности электрического поля.

Целью настоящей работы является определение критического размера обратного домена для ультратонкой СЭП как функции толщины пленки, свойств ее поверхности и напряженности внешнего электрического поля.

Переключение поляризации в слабых электрических полях в тонких СЭП происходит по механизму фазовых превращений в твердых телах [10]. Два термодинамически устойчивых состояния пленки с поляризацией +*P* и –*P* во внешнем электрическом поле E_{ext} становятся энергетически неэквивалентными. Состояние системы с поляризацией, направленной против поля (–*P*), становится метастабильным, и под влиянием термодинамического стимула $2E_{ext}P$ (выигрыша в энергии) будет переходить в стабильное состояние (+*P*), преодолевая энергетический барьер, который для объемного материала равен $\alpha^2/(4\beta)$, где $\alpha = \alpha_0(T_c - T)$

и *В* – коэффициенты разложения Ландау свободной энергии *F* по степеням параметра порядка *P* вблизи точки фазового перехода второго рода, *T*_c – температура Кюри неограниченного образца. Механизм преодоления энергетического барьера – флуктуационное зародышеобразование. Для определения формы зародыша обратного домена используем термодинамический подход. Расположим тонкую СЭП толщиной /в плоскости *х*0*у* с вектором поляризации, направленным противоположно оси 0*z*. Запишем свободную энергию пленки в виде [11]

$$F = \int_{V} \left(-\frac{\alpha}{2} \vec{P}^{2} + \frac{\beta}{4} \vec{P}^{4} + \frac{\kappa}{2} (\nabla P)^{2} - \vec{E}_{ext} \cdot \vec{P} \right) dV + \int_{S} \frac{\alpha_{s}}{2} \vec{P}^{2} dS, \tag{1}$$

где $\vec{P} = P(x, y, z)\vec{e}$ – вектор поляризации, $\vec{e}(0, 0, -1)$ – орт; $\kappa \sim a^2$ – корреляционная постоянная, a – параметр кристаллической решётки; $\vec{E}_{ext} = -E_{ext}\vec{e}$ – вектор напряженности внешнего электрического поля; α_s – коэффициент, пропорциональный степени закрепления поляризации на границах пленки. В первом слагаемом выражения (1) интегрирование ведется по объему VCЭП, во втором – по ее поверхности *S*.

Для упрощения расчетов предполагаем параметр порядка постоянным вдоль оси Оу.

Тогда варьирование функционала (1) по поляризации P(x, z) дает уравнение равновесия

$$\frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{P}}{\partial \tilde{z}^2} + \alpha \left(\tilde{P} - \tilde{P}^3 \right) - \tilde{E}_{ext} = 0$$
⁽²⁾

и граничные условия

$$\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{z}} \pm \tilde{\alpha}_{s} \tilde{P} \bigg|_{\tilde{z} = \pm \frac{\tilde{l}}{2}} = 0;$$
(3)

$$\frac{\partial \tilde{P}}{\partial \tilde{x}}\Big|_{\tilde{x}=\pm\infty} = 0, \qquad \tilde{P}\Big|_{\tilde{x}=\pm\infty} = -\tilde{P}(\tilde{z}), \tag{4}$$

где введены безразмерные переменные: $\tilde{x} = x/a$, $\tilde{z} = z/a$, $\tilde{l} = l/a$, $\tilde{L} = \tilde{L}/a$, $\tilde{\alpha}_s = \alpha_s/a$, $\tilde{P}(x,z) = P(x,z)/P_0$, $\tilde{E}_{ext} = E_{ext}/P_0$, где P_0 – спонтанное значение параметра порядка объемного кристалла. Пусть внешнее поле $E_{ext} = 0$. В духе метода Фурье представим функцию поляризации в виде $\tilde{P}(\tilde{x},\tilde{z}) = \tilde{X}(\tilde{x})\tilde{Z}(\tilde{z})$ и подставим ее в уравнение (2):

$$\tilde{X}\left(\frac{d^{2}\tilde{Z}}{d\tilde{z}^{2}}+\alpha\tilde{Z}-\alpha\tilde{Z}^{3}\right)+\frac{d^{2}\tilde{X}}{d\tilde{x}^{2}}\tilde{Z}+\alpha\tilde{X}\tilde{Z}^{3}-\alpha\tilde{X}^{3}\tilde{Z}^{3}=0.$$
(5)

Тогда краевая задача относительно функции $ilde{Z}(ilde{z})$ принимает вид

$$\frac{d^2 \tilde{Z}}{d\tilde{z}^2} + \alpha \tilde{Z} - \alpha \tilde{Z}^3 = 0;$$
(6)

$$\left. \frac{d\tilde{Z}}{d\tilde{z}} \pm \tilde{\alpha}_s \tilde{Z} \right|_{\tilde{z} = \pm \frac{\tilde{L}}{2}} = 0.$$
(7)

Следуя методике решения [12] нелинейных уравнений типа (6), находим общее решение (6):

Секция III: Наноматериалы и нанотехнологии

$$\tilde{Z}\left(\tilde{z}\right) = \sqrt{1 + \sqrt{1 - C_1}} \operatorname{sn}\left(\sqrt{\frac{\alpha}{2} \frac{C_1}{1 + \sqrt{1 - C_1}}} \tilde{z} + C_2, k\right).$$
(8)

Как видно из формулы (8), распределение поляризации по толщине пленки в нелинейном случае имеет вид эллиптического синуса с модулем *k*. Константы интегрирования C_1 , C_2 для функции (8) находим численно из граничных условий (7). Подставляя решение задачи (6), (7) в уравнение (5) получаем уравнение для функции $\tilde{X}(\tilde{x})$

$$\frac{d^2 \tilde{X}}{d\tilde{x}^2} + 2d^2 \left(\tilde{z}\right) \left(\tilde{X} - \tilde{X}^3\right) = 0,$$
(9)

частное решение которого с учетом граничных условий, являющихся следствиями (4)

$$\frac{d\tilde{X}}{d\tilde{x}}\Big|_{\tilde{x}=\pm\infty} = 0; \qquad \tilde{X}(\pm\infty) = -1,$$
(10)

имеет вид

$$\tilde{X}\left(\tilde{x}\right) = \operatorname{th}\left(d\left(\tilde{z}\right)\left(\tilde{x} + \frac{\tilde{L}}{2}\right)\right) - \operatorname{th}\left(d\left(\tilde{z}\right)\left(\tilde{x} - \frac{\tilde{L}}{2}\right)\right) - 1,\tag{11}$$

где $d(\tilde{z}) = \sqrt{\alpha/2}\tilde{Z}(\tilde{z})$. Перемножение функций (8) и (11) дает распределение поляризации внутри СЭП:

$$\tilde{P}(\tilde{x},\tilde{z}) = -\sqrt{1 + \sqrt{1 - C_1}} \operatorname{sn}\left(\sqrt{\frac{\alpha}{2}} \frac{C_1}{1 + \sqrt{1 - C_1}} \tilde{z} + C_2, k\right) \left(\operatorname{th}\left(d(\tilde{z})\left(\tilde{x} + \frac{\tilde{L}}{2}\right)\right) - \operatorname{th}\left(d(\tilde{z})\left(\tilde{x} - \frac{\tilde{L}}{2}\right)\right) - 1\right).$$
(12)

Распределение поляризации внутри зародыша обратного домена представлено на рис. 1. Здесь и далее в расчетах в качестве материала СЭП использовался триглицинсульфат (ТГС) с параметрами $T_c = 322$ K, $\alpha_0 = 3.92 \cdot 10^{-3}$ K⁻¹[13].



Рис. 1 Распределение поляризации вблизи зародыша обратного домена в тонкой сегнетоэлектрической пленке.

Подставляя функции (12) и (8) в (1) и вычисляя разность полученных интегралов, находим добавку к свободной энергии F от неоднородного распределения, вызванного образованием зародыша. С увеличением размера L зародыша рост энергии доменных границ конкурирует со снижением энергии $2E_{ext}P$ зародыша домена в поле E_{ext_t} изначально малой в связи с низким значением поляризации P зародыша. Рост свободной энергии F продолжается до достижения зародышем размера $L=L_{cr_t}$ выше которого F будет снижаться и начнется процесс переполяризации всей пленки. Другими словами, критический размер L_{cr} зародыша находится из условия максимума $F_{max} = F(L_{cr})$ свободной энергии, положение которого зависит от толщины / пленки и параметра

 α_s на ее плоскостях. На рис. 2, 3 приведены зависимости критического размера обратного домена и свободной энергии от параметра α_s на плоскостях пленки. С ростом α_s добавка от энергии поверхности пленки к энергии границ зародыша понижает величину энергетического барьера F_{max} (рис. 3), за счет чего значение L_{cr} уменьшается (рис. 2). При этом величина F_{max} снижается вплоть до исчезновения энергетического барьера при некотором значении α_s^{cr} , когда зародыши начинают спонтанно возникать и переключение поляризации происходит однородно по всей пленке. Другими словами, происходит наведенная поверхностью однородная переполяризация пленки, которая, по-видимому, могла наблюдаться в эксперименте [7]. Следовательно, состояние поверхности является одним из факторов, определяющих механизм переключения поляризации. Важно отметить, что величина α_s^{cr} зависит от многих переменных: материала пленки, ее толщины, напряженности внешнего электрического поля, температуры. На рис. 4 показана зависимость $\alpha_s^{cr}(l)$ при разной напряженности внешнего поля E_{ext} .



Рис. 2 Зависимости приведенного критического размера L_{cr}/a домена от приведенного параметра α_s/a на ее поверхности при температуре T=100 K, $E_{ext}/P_0=0.01$.



Рис. З Зависимости приведенной свободной энергии *F* / |*F*_∞| пленки при температуре *T*=100 K, *E*_{ext}/*P*₀=0.01от приведенного параметра α √а на ее поверхности.



842

Рис. 4 Зависимости нормированного критического значения α_s^{cr} / a при разной напряженности нормированного внешнего электрического поля E_{ext}/P_0

Рост внешнего поля провоцирует однородное переключение поляризации в пленке (рис. 4), при этом неоднородный механизм, определяемый движением доменных стенок, сохраняется вплоть до значений $E_{ext} = E_{ext}^{cr}$. Величину этого поля можно определить из условия потери устойчивости энергетически невыгодного состояния с поляризацией (–*P*), откуда получаем, значение критического поля $E_{ext}^{cr} \sim P_0 / 3$.

Уменьшение *L*_{cr} с ростом внешнего поля *E*_{ext} (рис. 5) очевидно связано с усилением вклада энергии зародыша в поле 2*E*_{ext}*P*, способной перебороть энергию доменных границ при меньшем размере зародыша.



Рис. 5 Зависимости приведенного критического размера L_{cr}/а домена: от приведенной напряженности E_{ext}/P₀ внешнего электрического поля при температуре T=100 K, α_s/a=1.

Следует отметить, что для более детального описания процесса переключения поляризации и определения его скорости недостаточно термодинамического рассмотрения и необходимо использовать кинетический подход.

Подчеркнем, что все расчеты в данной работе проводились в приближении слабого внешнего электрического поля $E_{ext} << E_{ext}^{cr}$, когда его влиянием на профиль поляризации по толщине пленки можно было пренебречь.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Scott J.F., Ishiwara H., Okuyama M., Arimoto H. Ferroelectric random access memories: Fundamentals and applications. Berlin Heidelberg: Springer–Verlag, 2004. 283 p.
- 2. Park B.–E., Ishiwara H., Okuyama M., Sakai S., Yoon S.–M. Ferroelectric–gate field effect transistor memories: Device physics and applications. Springer Netherlands, 2016. 347 p.
- 3. Merz W.J., Domain formation and domain wall motions in ferroelectric BaTiO₃ single crystals // Phys. Rev, 1954, V. 95. No. 3. P. 690–698.
- 4. Tagantsev A., Cross L.E., Fousek J. Domains in ferroic crystals and thin films. New York/Dordrecht/Heidelberg/London: Springer, 2010. 822 p.
- 5. Palto S., Blinov L., Bune A., Dubovik E. Fridkin F., Petukhova N., Verkhovskaya K., and Yudin S., Ferroelectric Langmmuir-Blodgett films // Ferroelectrics, 1996, V. 184. P. 127–129.
- Zenkevich A., Mantovan R., Fanciulli M., Minnekaev M., Matveyev Yu., Lebedinskii Yu., Thiess S., and Drube W., Fe/BaTiO₃ interface: Band alignment and chemical properties // Appl. Phys. Lett., 2011, V. 99. P. 182905 (1)–182905(3).
- 7. S. Ducharme, Fridkin V.M., Bune A.V., Palto S.P., Blinov L.M., Petukhova N.N., and Yudin S.G., Intrinsic ferroelectric coercive field // Phys. Rev. Lett., 2000, V. 84, № 1. P. 175–178.

- Gaynutdinov R., Minnekaev M., Mitko S., Tolstikhina A., Zenkevich A., Ducharme S., and Fridkin V., Polarization switching kinetics in ultrathin ferroelectric barium titanate film // Physica B, 2013, V. 424. P. 8–12.
- 9. Bune A.V., Fridkin V.M., Ducharme S., Blinov L.M., Palto S.P., Sorokin A.V., Yudin S.G., and Zlatkin A., Twodimensional ferroelectric films // Letters to nature, 1998, V. 391. P. 874–877.
- 10. Хачатурян А.Г. Теория фазовых превращений теория фазовых превращений и структура твердых растворов. М.: Наука, 1974. 384 с.
- 11. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Т. 8. Электродинамика сплошных сред. М.: Физматлит. 2005. 656 с.
- 12. Nechaev V.N. and Shuba A.V., Nonuniform states of ferroelastic film near the Curie temperature // Ferroelectrics, 2007, V. 359, P. 35–40
- 13. Смоленский Г.А., Боков В.А., Исупов В.А., Крайник Н.Н., Пасынков Р.Е., Шур М.С. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Л.: Наука, 1971. 476 с.

ИЗМЕНЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНА В ПРОЦЕССЕ КРУЧЕНИЯ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ МИКРОЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК

STUDY OF PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES TITANIUM DURING HIGH-PRESSURE TORSION WITH DIFFERENT CONTENT OF MICRO-ALLOYING ADDITIVES

Шурыгина Н.А.¹, Черетаева А.О.³, Глезер А.М.¹⁻³, Медведева А.Д.³, Дьяконов Д.Л., Сундеев Р.В.^{1,4}, Томчук А.А.^{1,5} Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Glezer A.M., Medvedeva A.D., D'yakonov D. L., Sundeev R. V., Tomchuk A.A. ¹ Россия, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», shnadya@yandex.ru ² Россия. НИТУ «МИСИС»

> ³ Россия, Тольяттинский Государственный Университет ⁴Россия, РТУ МИРЭА ⁵Россия, МГТУ им. Н.Э. Баумана

Технически чистый титан уступает титановым сплавам по основным прочностным характеристикам (например, по пределу прочности и твердости). При этом он обладает более высокой пластичностью и коррозионной стойкостью. Кроме того, для ряда применений (в частности, для медицины) технически чистый титан более предпочтителен из-за высокой биосовместимости и отсутствия токсичных элементов. Большое влияние на свойства чистого титана оказывает наличие определенного количества микродобавок (примесей).

Данная работа посвящена детальному анализу влияния малых концентраций марганца и железа на структуру, механические и электрохимические характеристики технически чистого титана марки ВТ1-0 после деформации в камере Бриджмена путем больших пластических деформаций кручением при высоком квазигидростатическом давлении (КВД).

В качестве материала для исследований были выбраны образцы двух составов технически чистого титана BT1-0, имеющие отличие в содержании микродобавок Mn и Fe, но практически одинаковое содержание других микролегирующих элементов (примесей) AI, Mo и Si. В первом случае суммарное содержание (Mn+Fe) составляло 0,130 мас.% (Ti-1), а во втором случае — 0,668 мас.% (Ti-2). Содержание Mn и Fe в Ti-1 составляет 0,055 и 0,076 масс.% соответственно, в Ti-2 — 0,580 и 0,088 масс.% соответственно. Важно, что оба состава технически чистого титана относятся к одной и той же марке BT1-0 (ГОСТ 19807-91). Образцы в виде пластин толщиной 50 мкм были

подвергнуты КВД (*P* = 6 ГПа) в камере Бриджмена при комнатной температуре со скоростью вращения подвижного бойка 1 об/мин и при числе полных оборотов подвижной наковальни *N* = 1/4; 1/2; 1; 2; 3 и 4.

По результатам рентгеноструктурного анализа было установлено, что в исходном состоянии оба материала имеют однофазную структуру α -Ti. После KBД обнаружено появление пиков, соответствующих линиям гексагональной ω -фазы титана. Для Ti-1 содержание ω -фазы резко возрастает при малых степенях KBД, ее количество при $N = \frac{1}{4}$ достигает V_{ω} = 0,37 и затем практически не изменяется с увеличением деформации. После деформации Ti-2 ω -фаза появляется при $N = \frac{1}{4}$ в гораздо меньшем количестве (V_{ω} = 0,08), и ее относительный объем плавно увеличивается с увеличением N до V_{ω} = 0,23 (N= 4).

На темнопольных изображениях α-фазы наблюдаются рекристаллизованные зерна (РЗ) и деформационные фрагменты (ДФ) [10]. Появление двухфазных структур для α-фазы (РЗ+ДФ) удается понять с позиций предложенной ранее модели «двухфазной смеси» [11]: динамически рекристаллизованных зерен, сформировавшихся в результате непрерывной динамической рекристаллизации, и деформационных фрагментов, имеющих деформационное происхождение, причем каждая из этих «фаз» характеризуется собственным распределением по размерам и собственной объемной долей, изменяющимися в зависимости от значения *N*.

На основе данных просвечивающей электронной микроскопии были получены кривые распределения по размерам РЗ и ДФ. Путем подсчета относительных площадей под гауссовыми кривыми была определена относительная объемная доля деформационных фрагментов C_{Φ} и рекристаллизованных зёрен C_{P3} для каждого режима деформации. В материале Ti-1 значение C_{Φ} резко возрастает по сравнению Ti-2. Для обоих материалов значение C_{Φ} достигает максимума при N = 1 и составляет 0,93 и 0,61 для Ti-1 и Ti-2 соответственно. Значения C_{P3} ведут себя, очевидно, обратным образом.

На рис. 9 представлены результаты измерения *НV* в зависимости от *N* для обоих материалов.



Рис. 1 Зависимость микротвердости HV от числа оборотов N для Ti-1 и Ti-2

Уже при малых величинах деформации (*N* = ¼) значение *HV* для обоих материалов возрастает (для Ti-1 с 2,35 до 2,95 ГПа; для Ti-2 с 2,6 до 3,75 ГПа). После N ≥ 2 значение *HV* выходит на насыщение для обоих материалов и составляет 3,3 и 4,3 ГПа для Ti-1 и Ti-2 соответственно.

Сопоставление величин стационарных потенциалов (*E*_{cor}) исследуемых материалов дает возможность оценки влияния деформации методом КВД на коррозионную стойкость материала в выбранной среде. Для обоих материалов для всех режимов КВД стационарный потенциал в 1М НСІ положителен (*E*_{cor} > 0), что указывает на пассивное состояние материалов и их высокую коррозионную стойкость в выбранной среде. Материал Ti-1 более инертен и коррозионностоек по сравнению с Ti-2 (*E*_{cor} исходного и деформированных образцов более

электроположительны). При N ≥ 3 значение *E*_{cor} падает и достигает уровня коррозионной стойкости исходного материала. Для Ti-1 после длительной выдержки более полугода в 1М соляной кислоте при 25°С потенциалы всех образцов находятся в пассивной области. Большие пластические деформации не оказывают значительного влияния на коррозионную стойкость в выбранной среде.

Установлено, что определенное содержание микролегирующих элементов (Mn и Fe) оказывает заметное влияние на ряд структурных параметров и физико — химических свойств технически чистого титана при больших пластических деформациях методом КВД.

Показано, что увеличение суммарной концентрации Mn и Fe от 0,130 мас.% до 0,668 мас.% приводит к снижению объемной доли ω-фазы, к повышению объемной доли рекристаллизованных зерен α-фазы и соответственно к снижению объемной доли деформационных фрагментов α-фазы, к снижению среднего размера рекристаллизованых зерен при N ≥ 2 и к росту микротвердости при всех значениях N. Наблюдается также снижение стационарного потенциала коррозии в 1М-растворе соляной кислоты и увеличение коррозионной стойкости всех образцов после длительной выдержки более 90 суток в 1М- растворе соляной кислоты при 25°С.

Концентрация микролегирующих элементов (Мп и Fe) не оказывает влияния на размер деформационных фрагментов титана после деформационной обработки методом КВД.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 18-08-00640а).

СЕКЦИЯ IV ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ

ПРИМЕНЕНИЕ ФРАГМЕНТАРНОЙ МОДЕЛИ К АНАЛИЗУ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ АМОРФНЫХ МАТЕРИАЛОВ APPLICATION OF FRAGMENTARY MODEL TO ANALYSIS OF THE ATOMIC STRUCTURE OF AMORPHOUS MATERIALS Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А.

Aleinikova K.B., Zinchenko E.N., Zmeikin A.A. Россия, Воронежский государственный университет, xenale@mail.ru

С развитием нанотехнологий все больше веществ получают в дифракционно-аморфном состоянии, и все чаще возникает вопрос об их атомном строении. Под дифракционно-аморфными понимают материалы, у которых картина дифракции рентгеновских лучей (электронов, нейтронов) содержит несколько диффузных максимумов. С помощью Фурье-преобразования из нее получают функцию радиального распределения атомов (ФРРА). Она представляет собой радиальное сечение сферически симметричной функции межатомных расстояний в исследуемом образце. Ее максимумы соответствуют наиболее вероятным межатомным расстояниям с учетом рассеивающей способности атомов, образующих данное межатомное расстояние.

Атомное строение аморфных материалов изучают с помощью моделей. В большинстве случаев они представляют собой случайные упаковки атомов, или небольших структурных единиц, которые строят в любой удобной системе координат. Адекватность модели проверяют, сравнивая расчетные величины (лучше всего ФРРА) с теми же, но извлекаемыми из эксперимента.

В данной работе предлагается анализировать экспериментальные ФРРА с помощью фрагментарной модели. С точки зрения фрагментарной модели аморфное вещество представляет собой сложную мозаику, состоящую из кристаллических зародышей разных фаз, образование которых возможно при данном элементном составе (микрокристаллитная модель Лебедева [1]) или из отдельных структурных фрагментов, если кристаллыаналоги имеют слоистую или цепочечную структуру. Дифракция от такого нанокристаллического вещества (размер нанокристаллитов 1-2 нм) аналогична дифракции от неупорядоченной атомной системы [2]. Однако в кристаллических зародышах в пределах 2-3 элементарных ячеек сохраняются межатомные расстояния, свойственные кристаллической структуре и их количественное соотношение.

Если аморфное вещество является нанодисперсным поликристаллом, то максимумы экспериментальной ФРРА должны соответствовать наиболее вероятным межатомным расстояниям той кристаллической фазы (или фаз), которая зародилась в исследуемом аморфном веществе. Для подтверждения этого положения строят модельные ФРРА по структурным данным всех возможных кристаллов-аналогов. При анализе сравнивают две полученные независимо друг от друга ФРРА экспериментальную и модельную, уделяя особое внимание положениям максимумов. Используя метод функций пар атомов, модельную ФРРА рассчитывают по формуле [3]:

$$4\pi r^{2} \rho(r)_{MOO} = \frac{2r}{\pi} \sum_{ij} \sum_{l}^{n} \frac{2N_{ij}^{l}}{\overline{r_{ij}^{l}}} K_{i} K_{j} \int_{0}^{S_{max}} \sin(S\overline{r_{ij}^{l}}) \sin(Sr) \exp\left(-\left(\alpha^{2} + \frac{\sigma_{ij}^{l2}}{2}\right)S^{2}\right) dS.$$
(1)

Здесь $S = 4\pi \frac{\sin \vartheta}{\lambda}$ – дифракционный вектор, K_i – относительные рассеивающие способности атомов.

Их находят в соответствии с работой [4]. Кристаллическая симметрия позволяет достаточно просто определить число 2*N*_{ij} межатомных расстояний *г*_{ij}, приходящееся на единицу состава. Модельная ФРРА также представляет собой радиальное сечение сферически симметричной функции межатомных расстояний кристалла-аналога. Подробно методика построения модельных ФРРА изложена в работе [3].

Модельные ФРРА сравнивают с экспериментальной, рассчитанной по формуле:

$$4\pi r^{2} \rho(r)_{_{\mathfrak{SKCN}}} = 4\pi r^{2} \rho_{0} + \frac{2r}{\pi} \sum_{\phi.c.} K_{j}^{2} \int_{0}^{S_{\max}} Si(S) \sin(Sr) dS.$$
(2)

Здесь
$$\rho_0 = \frac{d c/cM^3}{M \cdot 1.65} \sum_{\phi.c.} (K_j)^2$$
, *M* – относительная масса формульного состава.

Обе кривые: экспериментальная и модельная, даже в случае, если эксперимент получен с нанодисперсного дифракционно-аморфного образца, не могут быть полностью одинаковыми, так как модель рассчитывают по структурным данным идеального кристалла, а экспериментальная ФРРА построена для реального образца, содержащего не только границы раздела кристаллитов, но и дефекты в самих нанокристаллитах. Тем не менее, если аморфное вещество является дифракционно-аморфным нанодисперсным поликристаллом, то максимумы экспериментальной ФРРА должны соответствовать наиболее вероятным межатомным расстояниям той кристаллической фазы, которая зародилась в исследуемом аморфном веществе во всей области упорядочения, которая обычно составляет около 1 нм.

Таким идеальным нанодисперсным дифракционно-аморфным веществом оказалась тонкая аморфная пленка β-ZnP₂ (рис. 1) [5]. Две кривые: экспериментальная и модельная ФРРА идеально коррелируют друг с другом. Как и положено максимумы модельной ФРРА, построенной по структурным данным идеального кристалла, выше и четче максимумов экспериментальной ФРРА, за исключением четвертого максимума. Этот и предыдущий максимумы модельной ФРРА образованы межатомными расстояниями Zn-Zn. В кристалле по ним проходит плоскость скола и, следовательно, по ней идет преимущественное разрушение кристалла при диспергировании. Количество коротких межатомных расстояний (4.3 Å) уменьшается, а количество более длинных (5.1 Å) увеличивается.



Рис.1 Экспериментальная (1) и модельная (2) ФРРА 6-ZnP₂. Приведены парциальные вклады всех типов межатомных расстояний.

Замечательная корреляция между положениями максимумов экспериментальной и модельной ФРРА во всей области упорядочения (~8 Å) подтвердила, что аморфная пленка является нанодисперсным дифракционноаморфным поликристаллом. Это означает, что с помощью фрагментарной модели можно проводить своеобразный фазовый анализ аморфных материалов. По изменениям в наполнениях максимумов можно найти то место в кристалле, по которому идет его разрушение.



Рис.2а Экспериментальная ФРРА сплава Al₈₃₅Ni₉₅Si_{1.4}La_{5.6} (1) и модельная ФРРА Al (2).



Рис.26 Экспериментальная ФРРА сплава Al₈₅Ni₁₀Nd₅ (1) и модельная ФРРА AI (2).

Несравненно более сложным оказалось применение фрагментарной модели к анализу атомной структуры аморфных сплавов на основе алюминия с добавлением никеля и редкоземельных лантана или неодима [2, 6, 7]. Для получения максимально информативной экспериментальной ФРРА кривые интенсивности снимали на двух монохроматизированных излучениях: медном и молибденовом. Нормированные интерференционные функции «сшивали» обычно после большого максимума интерференционной функции, получениой на медном излучении. Экспериментальные ФРРА всех изученных нами сплавов имели область упорядочения ~ 1-1.2 нм. В рамках фрагментарной модели предполагали, что в аморфном сплаве могут находиться кристаллические зародыши алюминия и соединений на основе AI-Ni, а также AI-La или AI-Nd. Экспериментальную ФРРА рассчитывали на единицу состава (100 атомов). Плотность сплава полагали равной рентгеновской плотности алюминия. Формульный состав и плотность определяют вид параболы, около которой колеблется ФРРА (малоугловой член в формуле (2)). Это означает, что экспериментальная ФРРА и все модельные ФРРА, рассчитанные для соединений разного состава и плотности, несопоставимы друг с другом. Для проведения анализа все кривые приводили к одному атому (простым делением на количество атомов в формульном составе) и одной плотности — плотности экспериментальной ФРРА. Для этого из модельных ФРРА вычитали собственную параболу и прибавляли приведенную экспериментальную. Несмотря на то, что содержание алюминия в сплаве было до 85 атомных процентов, первые координационные сферы были сформированы в основном соединениями на основе AI-Ni и алюминия с редкоземельным металлом. Максимумы экспериментальных ФРРА сплавов и модельной ФРРА алюминия в первых координационных сферах не совпадают (рис. 2).



Рис.За Экспериментальная ФРРА сплава $AI_{85}Ni_{10}Nd_5$ (1) и модельная ФРРА AI_3Nd (2).



Рис.36 Экспериментальная ФРРА сплава Al₈₅Ni₁₀Nd₅ (1) и модельная ФРРА Al₃Ni₂ (2).

Сравнивая экспериментальную и модельные ФРРА для дальнейшего анализа отбирали такие модельные ФРРА, положения максимумов которых не противоречили эксперименту. Так, например, все максимумы экспериментальной ФРРА сплава Al₈₅Ni₁₀Nd₅ можно объяснить с помощью всего двух модельных ФРРА. Это модели, построенные по структурным данным соединений Al₃Nd и Al₃Ni₂ (рис. 3). Отсюда можно сделать вывод, что кристаллические зародыши этих соединений должны присутствовать в исследуемом сплаве. Окончательное решение о том, какие кристаллические зародыши и в каком соотношении могут находиться в аморфном сплаве,

принимали после того, как экспериментальную ФРРА, рассчитанную на полный формульный состав, сравнивали с суммой модельных ФРРА тех нанокристаллитов, чьи межатомные расстояния не противоречили эксперименту. Количественное соотношение тех или иных соединений подбирали так, чтобы в сумме они соответствовали валовому составу сплава. Такой выбор может быть однозначным, как например, для сплава Al₈₄Ni₆La₁₀ (рис. 4) или, в случае, когда модельные ФРРА разных фаз близки, неоднозначным как для сплава Al₈₅Ni₁₀Nd₅ (рис. 5).

Таким образом, интерпретируя экспериментальные ФРРА аморфных металлических сплавов на основе алюминия в рамках фрагментарной модели, показали, что в аморфных сплавах можно не только идентифицировать возникающие в них кристаллические зародыши, но и определять их возможное количественное соотношение.



Рис.4 Экспериментальная ФРРА сплава Al₈₄Ni₆La₁₀ (1) и суммарная модельная ФРРА (2) состава 6Al₃La + 4Al₄La + 2AlNi₃ + 48Al.



Рис.5а Экспериментальная ФРРА сплава $AI_{85}Ni_{10}Nd_5$ (1) и суммарная модельная ФРРА (2) состава $5AI_3Nd + 4AI_3Ni_2 + 2AI_3Ni_5 + 52AI_6$



Рис.56 Экспериментальная ФРРА сплава $AI_{85}Ni_{10}Nd_5$ (1) и суммарная модельная ФРРА (2) состава $5AI_3Nd + 2.5AI_3Ni_2 + AI_3Ni_5 + 59.5AI_2$

Атомное строение большинства исследованных нами аморфных материалов достаточно хорошо можно было объяснить в рамках микрокристаллитной модели Лебедева (в настоящее время точнее называть ее нанокристаллитной) [1]. Не укладывалось в эти рамки только исследованное нами классическое полупроводниковое стекло As₂S₃ [8]. Его кристаллический аналог, аурипигмент, имеет хорошо выраженную слоистую структуру. Сравнение экспериментальной ФРРА стеклообразного As₂S₃ с модельной ФРРА, рассчитанной по полным структурным данным аурипигмента, показало, что в стекле сохраняются только внутрислоевые межатомные расстояния, свойственные аурипигменту, а межслоевые межатомные расстояния отсутствуют. Вместо них появились новые максимумы на экспериментальной ФРРА, которые можно было объяснить только наличием в стеклообразном As₂S₃ межатомных расстояний, свойственных молекулам, из которых состоит структура соединения As₄S₅. Таким образом, анализ атомной структуры полупроводникового стекла As₂S₃ в рамках фрагментарной модели показал, что она представляет собой мозаику из фрагментов структуры аурипигмента (гофрированные слои), скрепленных молекулами, из которых состоит структура

Таким образом, интерпретация экспериментальной ФРРА с помощью фрагментарной модели позволяет находить в дифракционно-аморфном веществе зародыши кристаллических фаз, как в однофазном, так и многофазном образцах. Этот метод позволяет проводить своеобразный фазовый анализ дифракционно-аморфных наноматериалов. Также показано, что не все аморфные материалы могут быть описаны в рамках нанокристаллитной модели. Стеклообразный As₂S₃ представляет собой сложную мозаику из фрагментов структур аурипигмента и молекул соединения As₄S₅.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Лебедев А.А., О полиморфизме и отжиге стекла // Труды ГОИ, 1921, том 2. № 10. С.1-20.
- 2. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Змейкин А.А., Атомное строение аморфного металлического сплава AI_{83.5}Ni_{9.5}Si_{1.4}La_{5.6} // Физика и химия стекла, 2018, том 44. № 4. С.361-372.
- 3. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Фрагментарная модель как метод фазового анализа дифракционноаморфных материалов // Журнал структурной химии, 2009, том 50. Приложение. С.100-106.
- 4. Вайнштейн Б.К., К теории метода радиального распределения // Кристаллография, 1957, том 2. № 1. С.29-37.

- 5. Алейникова К.Б., Зинченко Е.Н., Лесовой М.В., Идентификация фаз в тонких аморфных пленках фосфидов цинка // Кристаллография, 2007, том 52. № 2. С.354-358.
- Алейникова К.Б., Змейкин А.А., Зинченко Е.Н., Иевлев В.М., Анализ атомной структуры металлического стекла состава Al₈₇Ni₁₀Nd₃ с помощью фрагментарной модели // Физика и химия стекла, 2012, том 38. C.98-106.
- Aleinikova K.B., Zinchenko E.N., Zmeikin A.A., Analysis of the atomic structure of the amorphous metal alloy Al₈₄Ni₆La₁₀ // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering, 2019, vol. 525. P.012002. doi:10.1088/1757-899X/525/1/012002
- 8. Алейникова К.Б., Лихач Н.И., Зинченко Е.Н., Фрагментарная модель стеклообразного As₂S₃ // Физика и химия стекла, 2008, том 34. № 3. С.360-368.

ЭФФЕКТИВНАЯ МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ EFFECTIVE METHODOLOGY AND RESULTS OF STUDYING THE STATES AND CHARACTERISTICS OF HYDROGEN IN CARBON AND METALLIC MATERIALS AND NANOMATERIALS

Александрова Н.М.¹, Нечаев Ю.С.¹, Шурыгина Н.А. ¹, Черетаева А.О.², Денисов Е.А.³ Alexandrova N.M., Nechaev Yu.S., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Denisov E.A. ¹ Россия, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва, yuri1939@inbox.ru ² Россия, НИИ Прогрессивных технологий, ТГУ, г. Тольятти, alice_raduga@mail.ru ³ Россия, СПбГУ, г. Санкт-Петербург, denisov70@bk.ru

Разработана и применена методология [1-3] эффективной аппроксимации и интерпретации спектров термодесорбции водорода в углеродных наноструктурах, графитных материалах и сталях. Методология основана на определенной аппроксимации симметричными гауссианами термодесорбционных спектров (ТДС) водорода, полученных с использованием одной скорости нагрева, и соответствующей обработке гауссианов (в приближении как реакции первого порядка, так и реакции второго порядка). Это позволяет определить (с удовлетворительной точностью для дальнейшего физического анализа) из таких ТДС данных значения энергий активации и предэкспоненциальных факторов констант скорости процессов десорбции, отвечающих основным ТДС пикам с разными температурами максимальной скорости десорбции водорода. Методология содержит несколько последовательных этапов ее реализации, в том числе использование нескольких «критериев истинности» и окончательной проверки и/или уточнения результатов с помощью методов численного моделирования [3]. Методология позволяет раскрыть атомные механизмы и физику основных процессов десорбции путем термодинамического анализа полученных характеристик пиков и сопоставления с соответствующими независимыми экспериментальными и теоретическими данными.

Проведенное исследование показывает, что методологию [1-3] можно использовать для дальнейшего раскрытия слабо изученной физики основных состояний водорода в углеродных и металлических материалах и наноматериалах, а также для дальнейшего раскрытия атомных механизмов влияния водорода на физические и прочностные свойства и фазовые превращения в таких материалах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19149 мк.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O. and Pisarev A.A. «On the kinetic analysis of the hydrogen thermal desorption spectra for graphite and advanced carbon nanomaterials». // FULLERENES, NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES, https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1680982 (2019).
- Cheretaeva A.O. and Nechaev Yu.S. «On approximation and "processing" of the thermal desorption spectra of hydrogen for low-layer graphene after plasma exposure». // The Abstracts Book of the Russian Conference on Physical-Chemical Problems of Renewable Energy, RE-2019, St. Petersburg, Russia, 18-20 November, 2019, P. 63-64.
- 3. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Kostikova E.K., Oechsner A. // "On characteristics and physics of processes of thermal desorption of deuterium from isotropic graphite at 700-1700 K". Journal of Nuclear Materials, 515 (2020)152162.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ ВЕТВЛЕНИЯ ТРЕЩИНЫ METHODOLOGY FOR STUDYING CRACK BRANCHING

А.А. Алексеев

A.A. Alexeev

Россия, ФИЦ Якутский научный центр СО РАН Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова, spinor03@gmail.com

Одной из малоизученных проблем современной механики и физики разрушения твердого тела является ветвление трещины, которое наблюдается в таких кристаллических и аморфных материалах, как стекло, сталь, алюминий, полимеры и скальные породы [1-3].

Для экспериментального исследования прямолинейного распространения трещины, перехода к режиму ветвления авторами разработана методика испытаний на растяжение плоских образцов из полиметилметакрилата (ПММА) с одним боковым надрезом. В данных исследованиях производилось измерение скорости трещины методом разрыва токопроводящих полос, где производится регистрация времени разрыва токопроводящих линии трещиной, начинающей движение от инициирующего дефекта при разрушении образца [4, 5].

Была создана измерительная установка на основе прецизионного преобразователя сигналов термометров сопротивления и термопар «Теркон» соединенного с компьютером через плату Ла-н10м8-100 (рис. 1):

- 1. Быстродействующая плата АЦП для шины PCI ЛА-н10М8-100 производства ЗАО «Руднев-Шиляев», г. Москва.
- 2. Кабельные термопары ТХА производства ПК «Тесей», г. Обнинск.
- 3. Токопроводящий клей КОНТАКТОЛ, Россия.
- 4. Блок питания DAZHENG PS-1302D, KHP.
- 5. Образцы из ПММА.
- 6. Универсальная разрывная машина Instron 1195, Англия. Охлаждающий агент жидкий азот.
- 7. Прецизионный преобразователь сигналов термометров сопротивления и термопар «Теркон» производства ООО «Термэкс», г. Томск.

На образцы с одного торца в средней части наносился боковой надрез глубиной 3 мм шириной 1,5 мм фрезерным инструментом, далее на поверхность наклеивались медные контактные площадки в верхней и

нижней части, затем наносились регистрирующие полосы. К верхней общей медной площадке подключался источник питания, к нижним контактным площадкам подключалась измерительная схема, составленная из батареи сопротивлений номиналом от 10 Ом до 60 Ом, последовательно увеличивающаяся с шагом 10 Ом. В средней части пластины с обратной стороны фиксируется хромель-алюмелевая термопара для регистрации температуры пластины. Токопроводящие регистрирующие линии выполнялись из токопроводящего клея, который, в застывшем состоянии отличается малой пластичностью и толщиной слоя. Обработка полученных данных с построением графиков произведена в программной среде Mathcad.

Были проведены серии испытаний на растяжение плоских образцов из полиметилметакрилата (ПММА) с одним боковым надрезом на универсальной разрывной машине «Instron» при температурах +20 °С и –60 °С. Проведены измерения скорости трещины при прямолинейном распространении одиночной трещины и множественном ветвлении с параллельным движением фронта нескольких трещин.

Таким образом, с помощью методики экспериментального определения скорости распространения, ветвления трещины, получены результаты на полимерных материалах, и проводятся работы по измерению скорости ветвления трещины на образцах (конструкциях) из стали.



Рис. 1 Схема измерительной установки.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Лебедев М.П., Петров П.П., Большаков А.М. Надежность материалов и конструкций для холодного климата - основа безопасности и развития промышленного потенциала Севера России // Труды VII Евразийского Симпозиума по проблемам надежности материалов и машин для регионов холодного климата. – Якутск, 2014. – С. 11-17.
- 2. Большаков А.М., Андреев Я.М. Характер дефектов и виды отказов резервуаров, работающих в условиях Севера // Газовая промышленность. 2012. № 3 (674). С. 90-91.

- Большаков, А.М. Хладостойкость трубопроводов и резервуаров Севера после длительной эксплуатации: диссертация на соискание ученой степени д.т.н.: 01.02.06 / Большаков Александр Михайлович. - М., 2009. – 448 с.
- А.А. Алексеев, А.С. Сыромятникова, К.Н. Большев, А.М. Большаков, В.А. Иванов, А.С. Андреев / Критерии ветвления трещины: скорость трещины // Деформация и разрушение материалов. – 2017. – №12. – С. 2-7.
- 5. К.Н. Большев, А.А. Алексеев, В.А. Иванов, А.С. Сыромятникова, А.М. Большаков, А.С. Андреев / Экспериментальное исследование скорости ветвления трещины в полимерах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2018. – Том 84. №4. – С. 60-65.

ИСПЫТАНИЯ НАПЛАВЛЕННОГО МЕТАЛЛА НА СТОЙКОСТЬ К ГАЗОАБРАЗИВНОМУ ИЗНАШИВАНИЮ TESTS OF WELDING METAL FOR RESISTANCE TO GAS ABRASIVE WEAR

Артемьев А.А., Прияткин Д.В., Лойко П.В., Нгуен Ань Тханг, Лэ Ван Хоанг Artemev A.A., Priyatkin D.V., Loiko P.V., Nguyen Anh Thang, Le Van Hoang *Россия, Волгоградский государственный технический университет, Artspace5@yandex.ru*

Детали металлургического, энергетического и другого оборудования работают в условиях газоабразивного изнашивания при повышенных температурах. К ним относятся детали и элементы конструкции засыпных устройств доменных печей, агломерационных машин, струйных мельниц, лопатки эксгаустеров, турбин газоперекачивающих агрегатов, трассы пневмотранспорта и т.д. Так, конус засыпного устройства доменной печи при соприкосновении с нагретым колошниковым газом, содержащим мелкие абразивные частицы, интенсивно изнашивается при высокоскоростном ударном воздействии абразива при температуре до 450 °C. Твердые частицы агломерируемой шихты, движущиеся в потоке разогретых газов, обусловливают износ колосниковых решеток вакуум-камер агломерационных машин, а также лопаток и дисков создающих в них разрежение эксгаустеров.

Возникает необходимость изготовления и ремонта быстроизнашивающихся деталей данного оборудования, которая традиционно решается методами наплавки износостойкими сплавами. При этом актуальной задачей является разработка новых типов сплавов и материалов для их наплавки, сочетающих экономное легирование, повышенную стойкость к газоабразивному изнашиванию и высокую технологичность применения. Это требует лабораторной экспресс-оценки их эксплуатационных свойств. Интенсивность изнашивания определяется скоростью, свойствами и формой абразивных частиц, степенью запыленности газового потока, физико-механическими свойствами изнашиваемого материала и рядом других факторов [1-2]. Большое значение среди основных параметров процесса газоабразивного изнашивания являются: температура испытаний и угол атаки газоабразивной струи изнашиваемой поверхности. Изменение даже одного из указанных параметров может в разы изменить интенсивность изнашивания. По этой причине установка для испытаний должна обеспечивать варьирование этих параметров в широких диапазонах. В то же время существующие методики [3, 4] не позволяют в полной мере моделировать реальные условия работы деталей, подвергающихся газоабразивному воздействию при повышенной температуре.

Цель данной работы — диагностика износостойкости наплавленного сплава 120Х14Н6Г6М3Т2Б2 с использованием экспериментальной установки для испытаний материалов на высокотемпературное газоабразивное изнашивание.

Дуговую наплавку сплава производили в среде аргона на постоянном токе обратной полярности на пластины из стали Ст3сп. В качестве электродной использовали экспериментальную порошковую проволоку, обеспечивающую следующий химический состав наплавленного металла: 1,1...1,2% C; 13,5...15% Cr; 5,7...6,0% Mn; 6,0...6,2% Ni; 3,0...3,15% Mo; 2,0...2,15% Ti; 2,0...2,1% Nb; остальное Fe.

Металлографические исследования микрошлифов наплавленного металла методом оптической и электронной микроскопии показали, что легирование сплава углеродом, ниобием, титаном и молибденом способствует формированию комплексных карбидов (Ti,Nb,Mo)_xC_y размером 1...3 мкм, а также карбидов молибдена МоС размером 150...800 нм, которые равномерно распределены в матрице металла на основе аустенитно-карбидной эвтектики (рис. 1, а). Эвтектические карбиды представлены железо-хромистыми карбидами, в которых растворен молибден.

Выполненный гранулометрический анализ дисперсных упрочняющих фаз в металле позволил установить, что их средний размер составляет 2,3 мкм, а их доля в объеме наплавленного металла относительно небольшая – 12 об.%. Гистограмма распределения карбидов (Ti,Nb,Mo)_xC_y и MoC по размерам носит экспоненциальный характер с преобладанием наиболее мелких упрочняющих фаз (рис. 1, б).

Испытания на газоабразивное изнашивание сплава производили с использованием разработанной установки [5, 6] струйного типа (рис. 2), в которой абразив ускоряется в потоке сжатого воздуха, выходящего из сопла. Изменение давления воздуха на входе в сопло позволяет управлять скоростью и, соответственно, кинетической энергией абразивных частиц. Нагрев газоабразивного потока производится с помощью высокотемпературной аргоно-азотной плазмы. Образец, представляющий собой пластину из исследуемого сплава, нагревается проходящим через него током.

Применение раздельной схемы нагрева образца и газоабразивного потока позволяет в широких пределах управлять их температурой с целью воспроизведения условий работы реальных изделий. Нагрев проходящим через образец током не требует помещения элементов установки в печь, что упрощает ее конструкцию, а также обеспечивает высокоскоростной нагрев, значительно снижая время испытания. Данный способ нагрева показал свою высокую эффективность в разработанной ранее методике испытаний наплавленного металла на стойкость к высокотемпературному изнашиванию при трении об абразивную прослойку [7], а также в процессе склерометрических испытаний [8].



б

Рис. 1 Микроструктура наплавленного металла 120Х14Н6Г6М3Т2Б2 (а) и гистограмма (б) распределения дисперсных карбидов по размерам.

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций



Рис. 2 Принципиальная схема установки:

1 – образец; 2 – держатель образца; 3 – плазмотрон; 4 – емкость для сбора абразива; 5 – центробежный пылеуловитель;
 6 – фильтр тонкой очистки; 7 – камера для испытаний; 8 – абразивоструйный аппарат; 9 – компрессор; 10 – блок
 управления плазмотроном; 11 – источник питания плазмотрона; 12 – источник тока для нагрева образца; 13 – сопло; 14
 – устройство позиционирования сопла; 15 – термопара для контроля температуры образца; 16 – аналого-цифровой преобразователь; 17 – персональный компьютер.

Температура испытаний составляла 600 °С, давление подачи газоабразивного потока 3 атм, угол атаки поверхности образца 30°; длительность испытания 120 с. Температуру поверхности образца контролировали термопарой BP5/20, подключенной к аналого-цифровому преобразователю ЛА-20 USB, обеспечивающему вывод показаний на экран персонального компьютера.

Выполненные испытания образцов наплавленного металла в условиях воздействия газоабразивного потока показали, что на изношенной поверхности формируются многочисленные лунки от ударов абразивных частиц, размеры которых существенно меньше размеров использованного абразива. Выявлено, что интенсивная пластическая деформация наплавленного металла в процессе изнашивания локализуется в очень тонких (2,5...5 мкм) поверхностных слоях (рис. 3). Деформированный слой идентифицируется на сечениях поверхности изношенного образца металла при формировании изображения с использованием ионного луча. Показано, что структура металла данного слоя многократно измельчается по сравнению с исходной структурой. Вероятно, деформация поверхностных микрообъемов многократная пластическая металла сопровождается формированием микростружки, что и обусловливает характер изнашивания сплава. При этом на его поверхности следы окислительного изнашивания практически не фиксируются.



Рис. З Сечение поверхностного слоя изношенного образца сплава, полученное ионным травлением.

Процессы изнашивания наплавленного металла также изучали с использованием метода склерометрии [8] при скрайбировании его поверхности алмазным индентором, имитирующим одиночную абразивную частицу, воздействующую на образец при малых углах атаки. Поверхность микрошлифа скрайбировали на

микротвердомере ПМТ-3 алмазным индентором Виккерса под нагрузкой 50 г. На сканирующем атомно-силовом микроскопе Solver Pro (NT-MDT) с высоким пространственным разрешением был определен рельеф поверхности полученных царапин, а также в программном продукте Image Analysis получены профилограммы треков и подсчитаны объемы выдавленного и смещенного в бугры деформации металла (рис. 4).

Исследование рельефа и профилограмм треков на поверхности наплавленного металла показало, что при движении индентора происходит интенсивная пластическая деформация материала, что обусловливает формирование по границам треков бугров. Высокодисперсная твердая фаза, размер которой существенно меньше размеров деформируемых объемов металла, не приводит к значительным колебаниям глубины внедрения индентора, но, вместе с тем, оказывает достаточно высокое сопротивление его движению.

Анализ объемов материала, выдавленного со дна трека и смещенного в бугры, показал, что эти объемы практически равны. Таким образом, можно предположить, что в данных условиях изнашивания энергия, передаваемая индентором поверхности, расходуется не на формирование микростружки, а накапливается в пластически деформированных объемах матричного металла, локализованных в буграх и подповерхностном слое трека. Вместе с тем, в реальных условиях изнашивания при многократном воздействии множества абразивных частиц данные объемы металла после исчерпания запаса пластичности могут подвергаться интенсивному разрушению.





Анализ характера изнашивания сплава 120Х14Н6Г6М3Т2Б2 позволил сделать вывод, что для повышения стойкости сплава к высокотемпературному газообразивному изнашиванию необходимо совершенствовать его химический состав с целью увеличения объемной доли упрочняющей фазы с наиболее высокими механическими характеристиками, в частности карбидов (Ti,Nb,Mo)хСу.

Проведенные исследования выполнены в рамках государственного задания №0637-2020-0006.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Терещенко, А. Ф. Исследование струйного износа наплавленного металла / А. Ф. Терещенко, В. П. Шимановский, Ю. А. Юзвенко // Автоматическая сварка. 1966. № 11. С. 32-35.
- 2. Manish, R. Elevated temperature erosive wear of metallic materials / R. Manish // Journal of Physics D: Applied Physics. 2006. № 39. P. 101-124.
- 3. Юзвенко, Ю. А. Установка для оценки износостойкости наплавленного металла при газоабразивной эрозии / Ю.А. Юзвенко, В.А. Гавриш // Автоматическая сварка. 1972. №6. с. 73-74.
- Жудра, А. П. Исследование износостойкости композиционных сплавов в условиях газоабразивного износа при повышенных температурах / А.П. Жудра // Автоматическая сварка. – 2014. – №11. – С. 31-34.

- 5. Патент РФ №2564827, МПК G 01 N 3/56 Установка для испытания материалов на абразивное изнашивание / А.А. Антонов, А.А. Артемьев, Г.Н. Соколов, В.И. Лысак; ФГБОУ ВО ВолгГТУ. 2015.
- 6. Диагностика наплавленных сплавов на стойкость к высокотемпературному газоабразивному изнашиванию / А.А. Артемьев, И.В. Зорин, Г.Н. Соколов, В.И. Лысак, Д.С. Денисевич, Д.В. Прияткин // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического ун-та (Вестник ПНИПУ). Машиностроение, материаловедение. 2019. Т. 21, № 1. С. 12-19.
- 7. Методика испытаний наплавленных сплавов на стойкость к высокотемпературному абразивному изнашиванию / А.А. Артемьев, А.А. Антонов, Г.Н. Соколов, В.И. Лысак // Трение и износ. 2017. Т. 38, № 3. С. 247-254.
- Диагностика износостойкости наплавленного металла методом склерометрии / Г. Н. Соколов, А. А. Артемьев, И. В. Зорин, В. И. Лысак, В. Б. Литвиненко-Арьков // Сварка и диагностика. – 2012. – № 2 (март-апрель). – С. 34-39.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПОЛУЧАЕМОГО КАЧЕСТВАОБРАБАТЫВАЕМОЙ ПОВЕРХНОСТИ ДЕТАЛИ В ПРОЦЕССЕПРЕРЫВИСТОГО РЕЗАНИЯ

MATHEMATICAL PREDICTION OF THE OBTAINED QUALITY OF THE WORKPIECE SURFACE IN THE PROCESS OF INTERMITTENT CUTTING

Бекаев А.А., Дегтярева И.Б., Присяжнюк В.В. Bekaev A.A., Degtyareva I.B., Prysyazhnyuk V.V. Россия, МБОУ «Дрезненская СОШ №1», bekaev@list.ru

В настоящее время универсальных методик по прогнозированию получаемого качества обрабатываемой поверхности детали в процессе прерывистого резания либо не существует, либо они не достаточно точные, что связано с определенными трудностями, обусловленными необходимостью учитывать существующие взаимосвязи между различными динамическими факторами, протекающими в процессе многолезвийной обработки.

На практике же, выявить механизм взаимосвязанного влияния этих факторов, на получаемое качество обработки изделия, практически невозможно.

К одному из первых этапов по исследованию механизма взаимосвязанного влияния динамических факторов в процессе многолезвийной обработки и определению его влияния на получаемые параметры качества обрабатываемой поверхности детали, можно отнести создание так называемой обобщенной математической модели процесса прерывистого резания, включающей в себя как математическую модель динамических явлений (ударная нагрузка в момент врезания каждого зуба инструмента, нестабильность усилий резания вследствие непостоянства параметров качества заготовки и др.), протекающих непосредственно при контакте режущего зуба с обрабатываемой поверхностью, так и математическую модель динамических факторов, возникающих в приводе металлорежущего оборудования (резкие изменения скорости движения привода станка под воздействием быстроменяющихся внешних условий).

На последующем этапе этих исследований необходимо провести экспериментальную проверку на адекватность разработанной обобщенной матмодели процесса многолезвийной обработки и сформировать общие выводы о применимости на практике новой методики прогнозирования качества обрабатываемой поверхности детали в процессе прерывистого резания.

Заключительным этапом исследований может стать разработка рекомендаций по управлению качеством обрабатываемой поверхности детали, созданию новых видов и/или усовершенствование существующих режущих и комбинированных инструментов, модернизации привода металлорежущего оборудования и др.

С целью проведения первого этапа исследований, в работе [1] была разработана математическая модель процесса формообразования (на примере процесса прошивания) и установлены основные динамические факторы, оказывающие влияние на геометрические параметры качества поверхностного слоя детали, а в работе [2] представлена математическая модель привода технологического оборудования (на примере типового гидропривода прошивочного пресса), используемая для определения динамических характеристик, при различных условиях нагружения, станка.

Математическая модель процесса формообразования позволяет оценить вынужденные колебания вершины режущего зуба инструмента под воздействием усилий резания, проанализировать возникновение геометрических высот неровностей на обрабатываемой поверхности детали, установить степень влияния того или иного динамического фактора на процесс обработки [1], а математическая модель привода технологического оборудования позволяет определить текущее значение скорости движения привода станка под воздействием переменных усилий резания, оценить устойчивость и режим нагружения привода станка [2].

Для исследования механизма взаимодействия между различными динамическими факторами, структурная схема обобщенной математической модели процесса прошивания, состоящая из матмодели процесса формообразования и матмодели гидропривода прошивочного пресса, может иметь вид, представленный на рис. 1.



Рис. 1 Структурная схема обобщенной математической модели процесса прошивания.

С помощью такой обобщенной матмодели процесса прошивания появляется возможность установить взаимосвязанное влияние в процессе резания одного режущего зуба на другой через привод технологического оборудования. Так, выходные параметры, полученные с помощью матмодели формообразования (по усилию резания) служат исходной информацией для определения режима работы станка, одним из важных выходных параметров которого, является величина скорости движения его привода. Соответственно, полученное (с помощью матмодели привода станка) значение скорости привода, в свою очередь, становится одним из основных исходных параметров при расчете получаемых геометрических параметров качества (высот неровностей) обрабатываемой поверхности детали.

Таким образом, математические формулы, описывающие соответствующие закономерности и входящие в вышеуказанные матмодели процесса формообразования и привода станка, будут составлять обобщенную математическую модель процесса прошивания, с помощью которой исследовалась получаемая высота геометрических неровностей, образуемых на обрабатываемой поверхности детали в процессе многозубого резания (рис. 2).

Известно, что после врезания и последующего резания первого зуба инструмента на обрабатываемой поверхности детали будут оставаться геометрические неровности (геометрическое качество обработанной детали), которые будут являться исходными геометрическими параметрами качества заготовки перед вторым режущем зубом инструмента. В нашем случае, в качестве исходных данных, принимали исходную неровность заготовки до обработки уравнением вида $h_i = 0,01 \cdot \sin(100 \cdot \pi \cdot t)$, а полученную неровность на поверхности детали после первого зуба инструмента (вычисляемую с помощью матмодели формообразования) можно представить в виде уравнения $h_i = 0,0125 + 0,0015 \cdot \sin(400 \cdot \pi \cdot t)$.

В результате проведенных исследований установлено (рис. 3 и 4), что конечное качество обработанной поверхности детали в процессе многолезвийного резания будет зависеть не только от нестабильной скорости движения привода станка, возникающей вследствие врезания зуба инструмента, но и от переменных усилий резания, обусловленных непостоянством геометрических параметров качества заготовки (проявляется эффект «технологического наследования»).



Рис. 2 Эскиз момента врезания второго режущего зуба в обрабатываемую поверхность с исходной высотой неровностей заготовки $h_{1_i} = 0,01 \cdot \sin(100 \cdot \pi \cdot t)$ перед первым и $h_{2_i} = H_{1_i} = 0,0125 + 0,0015 \cdot \sin(400 \cdot \pi \cdot t)$ перед вторым режущими зубьями.

Так, из рис. З видно, что до момента врезания второго режущего зуба инструмента в обрабатываемое отверстие детали (при $XB1_i \leq T = 10 \text{ MM}$), геометрические высоты неровностей, образующиеся на обрабатываемой поверхности после первого зуба инструмента будут обусловлены, воздействием ударной нагрузкой при его врезании, переменными усилиями из-за непостоянных параметров качества заготовки и падением скорости движения привода в момент врезания зуба, и соответственно, на момент при T = 10 MM такой процесс резания можно считать динамически уравновешенным (стабилизированным).

Однако, начиная с T > 10*мм*, заметно проявляется влияние ударной нагрузки от второго режущего зуба инструмента на первый, посредством резкого падения скорости движения привода станка, а именно нарушается ранее стабилизированный процесса резания и ухудшается качество обработанной поверхности детали (рис. 3).

Анализируя графические зависимости, представленные на рис. 4, можно сказать, что конечное качество обработанной поверхности детали также будет зависеть от влияния режима работы первого зуба на второй, посредством привода станка. Здесь процесс резания можно считать стабилизированным после окончания воздействия ударной нагрузки.

Выполненная экспериментальная проверка на адекватность натуре обобщенной математической модели процесса прошивания (рис. 5) показала минимальное расхождение теоретической и практической кривых по геометрическим параметрам качества поверхности детали (рис. 6), что говорит о точности разработанной обобщенной математической модели и возможности использования, на ее основе, методики прогнозирования получаемого качества обрабатываемой поверхности детали в процессе прошивания.






Получаемая высота неровностей поверхности детали в процессе резания вторым зубом H2; Заданная высота неровностей поверхности заготовки перед вторым зубом h2;

— — • Получаемая скорость гидропривода в процессе резания первым и вторым зубьями V.

Рис. 4 Формообразование геометрических параметров качества поверхности детали после второго режущего зуба под воздействием первого зуба, посредством привода станка.



Рис. 5 Экспериментальные образцы-заготовки и режущий инструмент (прошивка).

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций



Рис. 6 Сравнение профилограмм поверхности деталей, полученных экспериментальным и теоретическим путем.

Обобщая вышеизложенное можно заключить, что методика прогнозирования получаемого качества обрабатываемой поверхности детали в процессе прошивания, но базе обобщенной математической модели процесса резания, может быть использована на производстве инженерными работниками машиностроительных предприятий, где имеется металлообработка многозубым инструментом, в частности, обработка поверхностей прошиванием, протягиванием и дорнованием.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Bekaev A.A., Maksimov Yu.V., Lukina S.V. Predicting the surface quality in discontinuous cutting // Russian Engineering research. New York: Allerton Press, 2015, Vol. 35, №10, p.p. 792-794.
- Бекаев А.А., Максимов Ю.В., Кузьминский Д.Л. Математическое моделирование гидропривода станков прошивочно-протяжной группы / Материалы Международной молодежной научной конференции «XLII Гагаринские чтения», секция №4 «Механика и моделирование материалов и технологий», Москва: Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, 2016, в 4-х т., Т. 1, с. 93-94.

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОРАДИАЦИОННЫХ СВОЙСТВ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ МЕТОДОМ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ STUDY OF THERMORADIATIONAL PROPERTIES OF REFRACTORY CARBIDES BY REFLECTOMETRY

Беликов Р.С.¹, Сенченко В.Н.¹, Мельников С.А.²

Belikov R.S., Senchenko V.N., Melnikov S.A.

¹ Россия, Объединенный институт высоких температур РАН, pyrolab@ihed.ras.ru

² Россия, Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет)

Одним из материалов, широко применяемых в современной высокотемпературной технике, являются карбиды тугоплавких металлов. Для исследования свойств тугоплавких карбидов при высоких температурах может быть использован метод миллисекундного импульсного электронагрева.

Суть метода заключается в быстром нагреве образца до заданной температуры вблизи точки плавления за время от нескольких сотен микросекунд до нескольких миллисекунд за счет однородного объемного выделения тепла при прохождении по нему импульса электрического тока большой амплитуды [1]. Нагрев осуществляется в изобарических условиях в камере высокого давления при статическом давлении буферного инертного газа (Ar) порядка 100 бар.

Спектральная излучательная способность является одним из основных терморадиационных свойств материала, зависящих от оптических констант поверхности, а также от ее механических свойств, таких как шероховатость и наличие поверхностных примесей. Знание величины излучательной способности необходимо для точного и надежного измерения температуры карбидов тугоплавких металлов и других материалов высокотемпературной техники.

Существует несколько различных методов измерения спектральной излучательной способности при быстром электронагреве. Одним из классических методов можно считать одновременное измерение яркостной и истинной температуры тела с помощью моделей абсолютно черного тела [2]. Очевидные недостатки такой методики проявляются при работе мелкими или хрупкими (например, карбидными) образцами. Использование компактной интегрирующей сферы [3] зачастую затрудняют ограниченные размеры экспериментальной камеры. Наконец, лазерная поляриметрия (называемая также эллипсометрией) [4] предъявляет крайне высокие требования к качеству подготовки поверхности исследуемого материала, что также может быть затруднительным для карбидных образцов.

Лазерная рефлектометрия позволяет производить измерения спектральной излучательной способности тугоплавких карбидов при высоких температурах как в твердой, так и в жидкой фазах. Основная идея экспериментальной методики заключается в точном измерении излучательной способности материала при начальных условиях и дальнейшей фиксации изменения данной характеристики при нагреве до заданных температур. Для измерения спектральной излучательной способности на нескольких длинах волн используются лазер для генерации интенсивного монохроматического излучения и спектрометр для измерения изменения сигнала отраженного от поверхности исследуемого материала излучения. Схематическое изображение узла экспериментальной установки, используемого для скоростного измерения спектральной излучательной способности тугоплавких материалов представлено на рисунке 1.

Основными компонентами узла спектральной рефлектометрии являются трехдлинноволновый лазер с длинами волн 650, 532 и 445 нм, спектрометр с 2048 каналами и оптическая система, включающая в себя кварцевый волновод, объектив и зеркало. Объектив служит для построения изображения площадки поверхности исследуемого образца на торце волновода, соединенного со спектрометром, а зеркало направляет лазерное излучение на образец.



Рис.1 Схема экспериментального узла скоростной рефлектометрии.

Для тестирования системы были проведены измерения спектральной излучательной способности вольфрамовой ленты калиброванной пирометрической лампы СИ-10-300. Излучательная способности на длине волны 650 нм при известной истиной температуре ленты была предварительно измерена с помощью яркостного пирометра. Сравнение с литературными данными для излучательной способности полированного вольфрама из [5] продемонстрировали достаточное качество полировки поверхности для использования табличных данных для других длин волн.

Измеренные с помощью рефлектометрии значения спектральной излучательной способности вольфрама на длинах волн 532 и 445 нм в интервале температур 1600-2000 К продемонстрировали согласованность в пределах погрешности измерений с литературными данными из [5], что подтвердило работоспособность методики.

Проведенные эксперименты демонстрируют применимость разработанной методики скоростной рефлектометрии для измерения спектральной излучательной способности тугоплавких материалов при высоких температурах в методе импульсного электрического нагрева.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 18-08-00923.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. R.S. Belikov, V.N. Senchenko and S.N. Sulyanov, Experimental investigation of thermophysical properties of eutectic Re–C at high temperatures // Journal of Physics: Conference Series, 2018, Vol. 946. P. 012106.
- 2. A. Cezairliyan, Design and Operational Characteristics of a High-Speed (Millisecond) System for the Measurement of Thermophysical Properties at High Temperatures // Journal of Research of the National Bureau of Standarts, 1971, Vol. 75C. № 1. P. 7-18.
- 3. F. Righini, J. Spišiak and G.C. Bussolino, Normal Spectral Emissivity of Niobium (at 900 nm) by a Pulse-Heating Reflectometric Technique // International Journal of Thermophysics, 1999, Vol. 20. № 4. P. 1095-1106.
- 4. A. Seifter, F. Sachsenhofer and G. Pottlacher, A Fast Laser Polarimeter Improving a Microsecond Pulse Heating System // International Journal of Thermophysics, 2002, Vol. 23. № 5. P. 1267-1280.
- 5. Излучательные свойства твердых материалов, Справочник под ред. А.Е. Шейндлина 1974, М.: «Энергия», 472 с.

СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ НАГРЕВАТЕЛЬНЫМ ЭЛЕМЕНТОМ ИНТЕГРАЛЬНОЙ ПРОТИВООБЛЕДЕНИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ

THE CONTROL SYSTEM OF THE HEATING ELEMENT OF THE ANTI-ICING INTEGRAL COATING

Бобина Е.А., Данилаев М.П., Дорогов Н.В., Куклин В.А., Карандашов С.А.

Bobina E.A., Danilaev M.P., Dorogov N.V., Kuklin V.A., Karandashov S.A.

Россия, Казанский национальный исследовательский технический университет им.А.Н.Туполева — КАИ,

danilaev@mail.ru

Приведены результаты экспериментальных исследований управления нагревательным элементом интегральной противообледенительной системы, выполненной на основе проводящего фторопласта. Определены циклограммы включения и выключения нагревательного элемента, обеспечивающие наибольшую

эффективность такой интегральной противообледенительной системы. Показано, что эффективность работы такой системы на ~30% выше по сравнению с существующими электротепловыми ПОС.

Повысить эффективность электротепловых противообледенительны систем (ПОС) возможно за счет использования интегрального нагревательного элемента [1,2]. Такой элемент имеет гидрофобную поверхность и электрическую проводимость, достаточную для осуществления его нагрева в случае необходимости. Например, в качестве такого элемента возможно использовать фторопласт, наполненный электропроводящими частицами [1], или кремнийорганическое покрытие с соответствующими частицами наполнителя [2]. Следует отметить, что в отличии от существующих электротепловых ПОС использование предложенных нагревательных элементов позволяет включать нагрев только на режимах полета летательного аппарата (ЛА) в условиях обледенения, когда гидрофобная поверхность нагревательного элемента начинает обрастать льдом. Как показали результаты экспериментальных исследований [2], такой подход позволяет повысить эффективность предлагаемой ПОС. Задание циклограмм включения и выключения нагревательного элемента (НЭ) предполагает использование датчиков температуры, расположенных непосредственно на поверхности НЭ.

Целью данной работ является создание и экспериментальная проверка электронной системы управления нагревом НЭ интегральной противообледенительной системы (ИПОС), построенной с использованием проводящего фторопласта.

Для определения требований к электронике управления НЭ ИПОС проводилась теоретическая оценка требуемой удельной тепловой мощности ИПОС для случая предотвращения образования льда на элементе конструкции ЛА. Такая оценка проводилась на основе термодинамического расчета, включающего в себя расчет количества тепла, которое компенсирует все тепловые потери и обеспечивает при данной конструкции противообледенителя, нулевую или положительную температуру на защищаемой поверхности. С учетом ограничений, представленных в работе [3], уравнение теплового баланса нагретой поверхности, покрытой пленкой воды, при неизменных внешних условиях:

$$q = q_1 + q_2 + q_3 \tag{1}$$

где q – плотность теплового потока, который надо подвести к защищаемой поверхности, чтобы обеспечить ее нагревание до требуемой температуры; q_1 – конвективный тепловой поток; q_2 – поток тепла необходимый для испарения воды или льда с поверхности; q_3 – поток тепла для нагревания переохлажденной пленки воды или слоя льда до температуры поверхности.

Конвективный тепловой поток рассчитывался по формуле [4]:

$$q_1 = \alpha \cdot (t_{\Pi} - t_1) \tag{2}$$

где *α* – коэффициент теплоотдачи, [Вт/м2 град], *t*_{*II*} – температура поверхности обшивки, [град], *t*₁ – температура на внешней границе пограничного слоя, [град].

Поток тепла необходимый для испарения воды и льда с поверхности рассчитывался по формуле [5]:

$$q_{2} = 0, 7 \cdot \alpha \cdot r \cdot \frac{(R_{h} \cdot p_{1}^{*} - p_{2}^{*})}{p_{6030} \cdot C_{6030}}$$
(3)

где r – скрытая теплота испарения, [Дж/кг], R_h – влажность воздуха, [ед.], p_1^* – равновесное давление насыщенного пара при температуре наружного воздуха, [кПа], p_2^* – равновесное давление насыщенного пара

при температуре поверхности, [кПа], $P_{{}_{603\partial}}$ – атмосферное давление воздуха, [кПа], $C_{{}_{603\partial}}$ – теплоемкость воздуха, [Дж/кг град].

Поток тепла (удельная мощность обогрева ПОС) для нагревания переохлажденной пленки воды и слоя льда до температуры поверхности рассчитывался по формуле [6]:

$$q_3 = m((t_{\Pi} - t_1) \cdot ((1 - n) \cdot C_{soda} + n \cdot C_{nbda}) + n \cdot \lambda_{nbda})$$
(4)

где *m* – количество улавливаемой воды аэродинамической поверхностью в единицу времени, [кг/м2 с], *n* – количество переохлажденной воды, превращенной в лед, *C*_{воды} – теплоемкость воды, [Дж/кг град], *C*_{льда} – теплоемкость льда, [Дж/кг град], ^λ_{льда} – удельная теплота плавления льда, [Дж/кг].

Теоретические расчеты требуемой тепловой мощности ПОС для типичных профилей элемента конструкции ВМ «Дань» М и скорости полета от 0,1М до 0,3М проводились в диапазоне условий длительного обледенения, соответствующих авиационным правилам эксплуатации ЛА. Зависимость удельной мощности обогрева типовой электротепловой ПОС и ИПОС от скорости полета представлена на рисунке 1.



Рис. 1. Зависимость удельной мощности обогрева ПОС от скорости полета.

Из рисунка видно, что, согласно теоретическим оценкам, в режиме предотвращения образования наледи на элементах конструкции ЛА необходимо обеспечить удельную мощность обогрева в диапазоне 0,2÷1,7 Вт/см² для ИПОС и 0,3÷2,4 Вт/см² для типовой электротепловой ПОС. Следует отметить, что расчеты проводились для работы обоих типов ПОС в режиме предотвращения образования наледи. С учетом цикличности работы ИПОС возможно снизить удельное энергопотребление. Уточнить количественные оценки значения удельного энергопотребления ИПОС возможно только после проведения испытаний образцов ИПОС на стенде в условиях близких к обледенению.

Экспериментальные исследования были проведены на стенде, описанном в работах [1,2]. Структурная схема блока питания фрагмента ПОС представлена на рис.2.



Рис. 2 Структурная схема блока питания фрагмента ПОС.

На рис. 2 приняты следующие обозначения: 1 — фторопластовую пленку, выполняющую роль пассивного гидрофобного противообледенительного покрытия; 2 — токопроводящую фторопластовую пленку, в качестве нагревательного элемента; электротеплоизолирующий слой — 3, конструктивный элемент ЛА — 4, коммутирующие элементы — 5, источник тока — 6, блок управления — 7, датчики температуры — 8.

Питание нагревательных элементов осуществлялось от источника постоянного тока мощностью 0,5 кВт. Коммутация источника постоянного тока на нагрузку (нагревательные элементы) проводилась посредством реле, управление которым осуществлялось с помощью микроконтроллере Atmega 8. Сигнал управления снимали с датчика температуры, расположенного на поверхности нагревательного элемента. При появлении на поверхности нагревательного элемента при его работе в пассивном режиме (нагрев не осуществляется) показания датчика температуры возрастали [2]. Это являлось сигналом для включения нагрева НЭ. Таким образом, циклограмма не записывалась в память процессора, как это делается в большинстве случаях управления НЭ существующих электротепловых ПОС, а формировалась по сигналу управления с датчика температуры. Обработка сигнала с датчика температуры с учетом шумов и флуктуаций, а также скорости и температуры набегающего воздушного потока, осуществлялась в микроконтроллере. Для регистрации мощности, потребляемой нагревательными элементами, использовали амперметр и вольтметр 1-го класса точности.

Экспериментальные исследования показали, что для случая сильного обледенения (интенсивность обледенения 1 мм/мин, водность 0,6 г/м³, скорость двухфазного потока 0,1М) при удельной мощности обогрева 1,79 Вт/см² для удаления льда с поверхности время нагрева составило ~15 с. Время паузы между обогревом зависит от допустимой толщины льда и аэродинамического профиля. При допустимой толщине льда на передней кромке 6 мм время паузы составило ~240 с. При таком режиме работы НЭ ПОС энергозатраты на борьбу с обледенением меньше в S раз (S — величина скважности импульсов циклического режима) по сравнению с нагревом постоянным током и составили ~0,1 Вт/см². Сопоставительные данные с эффективностью типовых электротепловых ПОС показывают, что, использование ИПОС с системой управления нагревательным элементом позволяет снизить энергозатраты на борьбу с обледенением по сравнению с существующими электротепловыми

ПОС ~30%, и рекомендовать интегральную противообледенительную систему на основе фторопластовых пленок к применению в малой и сверхмалой авиации, в том числе и беспилотных ЛА.

Работа выполнена при поддержке гранта российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 18-48-160024).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Богослов Е.А., Данилаев М.П., Михайлов С.А., Польский Ю.Е. Энергетическая эффективность интегральной противообледенительной системы на основе фторопластовых пленок // Инженернофизический журнал. - 2016.- Т.89. №4. С.812-817
- 2. Danilaev M.P., Bogoslov E.A., Dorogov N.V., Klabukov M.A., Bobina E.A. // Icing intensity of passive organosilicon anti-icing coatings russian aeronautics. 2019. T. 62. № 1. c. 129-133.
- 3. A. Shinkafi, C.Lawson Enhanced Method of Conceptual Sizing of Aircraft Electro-Thermal De-icing System // International Journal of Mechanical, Aerospace, Industrial and Mechatronics Engineering. 2014. V.8, № 6. P. 1069-1076.
- 4. Григорьев Б.А., Цветков Ф. Ф. Тепломассообмен: Учеб. пособие /: МЭИ, 2005. 550 с.
- 5. Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача: Учебник для вузов. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Энергоиздат, 1981. 415 с.
- 6. Карташов Э.М. Аналитические методы в теплопроводности твердых тел. М.: Высшая школа, 2001. 550 с.

КУЛАЧКОВАЯ ШАГАЮЩАЯ МАШИНА CAM WALKING MACHINE

Васильева А.А.¹, Дроботов В.Б.²

Vasilyeva A.A., Drobotov V.B.

¹Россия, МБОУ «Гимназия №5», г. Королёв, Московская обл., nastena.wasilyewa@gmail.com ²Россия, Благотворительный фонд «Образование+», drovipl@yandex.ru

Цель работы заключается в смещении рабочей траектории опорной точки шагающего механизма вниз относительно корпуса. Недостатком шагающего механизма П.Л.Чебышева является верхнее расположении рабочей точки. Перевернуть механизм нельзя, потому что перевернётся траектория, будет потерян принцип шагающего движения. Однако сместить рабочую траекторию вниз необходимо, потому что опора машины всегда должна быть ниже корпуса. Для такого смещения разными авторами предлагалось несколько способов, в основном с дополнительными механизмами или устройствами. В этой статье предлагается решение технической задачи принципиально новым способом. Предлагается не дополнять кинематическую схему новыми механизмами, а напротив, уменьшить линейный размер шатуна, но выполнить это звено в виде кулачкового механизма с опорой на поверхность земли. Форму кулачка-опоры можно подобрать очень просто — это часть курга с центром в рабочей точке шатуна механизма П.Л.Чебышева. Но в новом механизме шатун обрезан до соединительного шарнира с коромыслом, поэтому бывшая рабочая точка шатуна стала воображаемой. Так как центр круга-шатуна двигается по прямолинейному отрезку, то рабочая опорная точка нижней части этого кулачка тоже будет двигаться прямолинейно, но с некоторым проскальзыванием. Незначительное скольжение является недостатком предлагаемого механизма, но зато значительно упрощает кинематическую схему. Создан демонстрационный макет предлагаемого механизма.

Интерес к шагающим машинам возрастает. Это связано с освоением новых северных областей, в которых нет традиционной сети дорог, даже просёлочных. Слабые грунты должны выдерживать вес тяжёлых

транспортных средств. Значит, колёса или гусеницы должны быть больших размеров, чтобы уменьшить давление на почву, снег или другую опорную поверхность. Но даже если размеры колёс или гусениц будут очень большими, остаётся проблема касательных напряжений, то есть проскальзывания. При движении с проскальзыванием, при пробуксовке разрушается верхний слой почвы, что особенно критично для растительности тундры. Общепризнанным фактом является экологичность шагающего способа передвижения по тундре с целью сохранения её растительности. Тем не менее, в настоящее время почти нет шагающего транспорта, даже отдельные опытные образцы не разработаны. Это связано с тем, что предложенный способ шагающего перемещения и разработанная в конце 19-го века машина русского инженера и учёного Пафнутия Львовича Чебышева остаются единственным техническим предложением в этой области [1]. Другие шагающие механизмы, например, Кланна и Тео Янсена, только называются шагающими, но по сути являются цепляющими, потому что не обеспечивают шагающую траекторию движения опорной точки, создавая те же самые касательные напряжения. В связи с этим за основу нового технического предложения был взят известный шагающий механизм П.Л.Чебышева, который часто называют лямбдаобразным механизмом и который часто не заслуженно связывают с именем Хойкена. Заслуга П.Л.Чебышева заключается в практическом применении шагающего механизма для создания нового транспортного средства, пусть даже в виде действующей модели, авторский исторический макет которой хранится в Музее Санкт-Петербургского государственного университета. Эта модель была повторена много раз, в том числе школьниками. Недостатком шагающей машины П.Л.Чебышева является верхнее расположение рабочих опорных точке в четырёх механизмах. Русский учёный сместил рабочую траекторию вниз с помощью вертикальных рычагов-опор. Но просто подвесить опоры на шарнирах к рабочей точке нельзя, потому что добавляется одна степень свободы, машина просто упадёт, что было проверено на практике. Для устранения этой лишней степени свободы П.Л.Чебышев попарно крестом жёстко соединил вертикальные рычаги-опоры: передний левый с задним правым, передний правый с задним левым. Учитывая, что новые связи не должны мешать движению других рычагов, конструкция машины получилась довольно сложной и громоздкой. При изучении шагающего движения и шагающих машин сразу же появился вопрос упрощения механической схемы.

Нельзя ли обойтись без вертикальных рычагов-опор? Для ответа на этот вопрос были изучены два технических решения. Первая схема предложена А.А.Скворцовой (НИУ «Московский авиационный институт») и защищена патентом на изобретение «Механизм шагающей машины» [2]. В этой схеме предлагается сместить рабочую траекторию вниз с помощью двойного параллелограмма П.Л.Чебышева. Работоспособность устройства подтверждена не только теоретическими рассуждениями, но также действующей моделью и рабочим демонстрационным макетом. Недостатком этого механизма является большое количество рычагов и шарниров. Добавляется, как минимум, семь рычагов и шесть шарниров в механизме двойного параллелограмма. Из этого технического решения была взята для дальнейшей разработки идея смещения вниз рабочей траектории опорной точки шагающего механизма. Вторая схема была изучена по работам В.С.Жуковой (НИУ «Московский государственный технический университет им. Н.Э.Баумана»), связанным с созданием механизма «Шагающее колесо» [3]. Идея автора заключается в перевороте механизма П.Л.Чебышева и замене рабочего прямолинейного участка частью дуги с малой кривизной. Это допустимо только для кратковременного движения транспортного средства, например, во время преодоления труднопроходимых участков. Переворот шагающей траектории, вообще говоря, делать нельзя, потому что теряется смысл шагового перемещения, возрастают ударные нагрузки, появляются тангенциальные усилия, срезающие верхний слой почвы и т.д. Такой переворот допустим только кратковременно, например, для преодоления бездорожья или отмели. Но в целом задача смещения рабочей шагающей траектории ниже корпуса машины не решена.



Рис.1. Начало доработки известного механизма П.Л.Чебышева

Цель работы заключается в смещении рабочей шагающей траектории с опорой на подстилающую поверхность ниже корпуса транспортного средства.

Суть нового технического решения поясняется схемой и процессом преобразования известного лямбдаобразного механизма П.Л.Чебышева в кулачково-опорный механизм. На рис.1 показан известный лямбдаобразный механизм П.Л.Чебышева. Схема механизма приводится со ссылкой на исторический оригинал статьи П.Л.Чебышева [1] и на работу А.А.Скворцовой [2].

Анализ этого механизма показывает, что удлинённый шатун *BE* нужен только с единственной целью — обеспечить шагающую траекторию движения транспортного средства с опорой на рабочую концевую точку *E* в самой верхней части механизма. Рабочий прямолинейный участок шагающей траектории также находится в верхней части механизма, то есть над корпусом транспортного средства, тогда как опора должна быть всегда под машиной. На защиту выносится следующий способ и устройство смещения рабочей шагающей траектории ниже корпуса машины.

Наиболее актуальным является прямолинейный участок рабочей шагающей траектории, поэтому пояснения будут проведены со ссылкой именно на него, хотя всё сказанное справедливо также для верхнего дугообразного участка переноса опоры, то есть для пассивного движения.

Предлагается на шатуне *BE* жёстко закрепить круг-опору, центр которого расположен в рабочей точке *E* шатуна. Например, такой круг может быть изготовлен из металла и неразъёмно, сваркой соединён с шатуном *BE*. Радиус круга-шатуна должен быть таким, чтобы все рычаги располагались в его внутренней области, то есть окружность должна обязательно проходить ниже шарниров *O* и *D*. Принцип работы круга-опоры следующий. Когда рабочая точка *E* шатуна *BE* движется по нижнему прямолинейному участку шагающей траектории, нижняя точка круга как мгновенный центр вращения тоже движется прямолинейно относительно корпуса машины, хотя круг совершает не только поступательное движение, но и вращательное. Опорная поверхность предполагается горизонтальной, поэтому радиус круга всё время будет перпендикулярен ей, при этом рабочая точка *E* шатуна *BE* всё время будет находится на высоте, равной радиусу круга-опоры, над опорной поверхностью. Вращательное движение круга-опоры не нарушит горизонтального перемещения корпуса механизма и машины, но внесёт некоторые возмущения в постоянную скорость поступательного движения транспортного средства. Отдельной задачей будет определение этих возмущений за счёт вращательного движения круга-шатуна.

Дальнейшая доработка механизма П.Л.Чебышева поясняется схемой, приведённой на рис.2.

Первый рисунок показывает, как надо жёстко и неразъёмно соединить опорный круг с шатуном с выполнением двух обязательных требований. Во-первых, центр круга-опоры должен находиться в рабочей точке *E* шатуна. Во-вторых, радиус круга-опоры должен быть таким, чтобы корпус машины находился внутри круга. Естественно, сразу же появляется вопрос о размерах колеса, которое на схеме значительно превосходит размеры транспортного средства. Уменьшение размеров колеса-опоры показано на верхней схеме в правой части рисунка. Верхняя часть колеса-опоры не является рабочей, потому что никогда не касается опорной поверхности. Следовательно, верхняя часть колеса является пассивной, поэтому может быть удалена. Вместо полного круга к шатуну оказался жёстко присоединён круговой сектор. Угловая величина этого сектора определяется из условия гарантированного и достаточного касания всех точек окружности с опорной поверхностью.

Новизна предлагаемого технического решения заключается не только в добавлении круга-опоры, но и в значительном и принципиальном сокращении размеров лямбдаобразного механизма П.Л.Чебышева. Действительно, верхняя часть шатуна была необходима только для формирования и фиксации рабочей точки *E*, двигающейся по шагающей траектории. Но после замены шатуна-отрезка на шатун-сектор необходимость в точке *E* отпала, потому что траектория посредством радиуса круга сместилась вертикально вниз, а именно, ниже корпуса транспортного средства.



Рис.2. Процесс доработки шагающего механизма П.Л.Чебышева

Необходимость в верхней части шатуна отпала, поэтому шатун можно обрезать до шарнирного соединения с коромыслом. Такая доработка показана на нижней схеме в правой части рисунка. При этом круговой сектор можно значительно облегчить, соблюдая только три обязательных условия. Во-первых, жёсткое крепление этого нового звена к укороченному шатуну, шарнирно соединённому с кривошипом и коромыслом, то есть фактически – это шатун видоизменённой формы. Во-вторых, нижняя опорная окружность должна быть достаточной во время поступательно-вращательного перемещения относительно корпуса. В-третьих, центр опорной окружности должен находиться в воображаемой и уже конструктивно удалённой рабочей точке *Е* шатуна. Точка касания дуги нового шатуна с опорной поверхностью движется относительно корпуса машины по шагающей траектории. Следовательно, транспортное средство тоже будет перемещаться шагающим способом. Однако возмущение в равномерность поступательного движения будут внесены вращением шатуна относительно корпуса машины. Чем

меньше радиус опорной окружности, тем меньше такие возмущения, поэтому радиус надо сделать минимально возможным для поднятия корпуса механизма над опорной поверхностью.

Для доказательства правильности предложенного технического решения была изготовлена действующая демонстрационная модель механизма. Эта модель показывает, как постепенно можно заменить длинный шатун в известном лямбдаобразном механизме П.Л.Чебышева на новый укороченный шатун с дуговой опорой. Демонстрационная модель позволяет определить минимальный размер дуги для постоянной опоры нового шатуна. По сути новый шатун является кулачком, а весь механизм представляет собой кулачковую опору.

Выводы.

1. Предложен новый способ преобразования известного шагающего механизма П.Л.Чебышева в кулачково-опорный механизм.

2. Впервые предложено обрезать шатун, отказавшись от ранее принципиально важной верхней его половины, формирующей рабочую опорную точку.

3. Предложена методика определения формы нового шатуна, одновременно являющегося кулачкомопорой шагающей машины.

4. Создана демонстрационная дидактическая модель нового механизма.

5. Недостатком предложенного механизма является наличие касательных напряжений во время движения, величина которых требует отдельного изучения.

6. Наличие вращательного движения шатуна-кулачка вызовет нарушение равномерности движения, но не нарушит поступательность. Все возмущающие воздействия — это предмет изучения в отдельной работе, как научно-исследовательской, так и опытно-конструкторской.

Работа выполнена в кружке «Юный физик — умелые руки» МБОУ «Гимназия №5» города Королёва (мкр. Юбилейный) Московской области при поддержке Благотворительного фонда «Образование+».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Артоболевский И.И., Левитский Н.И. Механизмы П.Л.Чебышёва / Научное наследие П.Л.Чебышёва. Вып. II. Теория механизмов. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1945. С.52-56. Электронный ресурс: http://www.tcheb.ru/1
- Автор: Скворцова Анастасия Андреевна (RU). Патентообладатель: Скворцова Анастасия Андреевна (RU). Механизм Шагающей машины. Патент на изобретение № 2712370. Заявка № 2017138076. Приоритет изобретения 01 ноября 2017 г. Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений 28 января 2020 г. Срок действия исключительного права на изобретение истекает 01 ноября 2037 г. Электронный ресурс: https://yandex.ru/patents/doc/RU2017138076A_20190506
- Жукова В.С. Шагающее колесо заявка на патент / Международная инновационная конференция молодых учёных и студентов по современным проблемам машиноведения МИКМУС-2019. — М: Институт Машиноведения Российской академии наук им. А.А.Благонравова (ИМаш РАН), 4-6 декабря 2019. — С.620-623. — ISBN 978-5-904282-09-7. — Диплом победителя конкурса студенческих научных работ. — Эл. ресурс РИНЦ: https://www.elibrary.ru/item.asp?id=42445736

АЛЮМО-ЦИРКОНИЕВЫЕ КСЕРОГЕЛИ С ИТТЕРБИЕМ И ПОЛИМЕРАМИ КАК СОРБЕНТЫ ИОНОВ МЕДИ, НИКЕЛЯ И КОБАЛЬТА

ALUMINA-ZIRCONIA XEROGELS WITH YTTERBIA AND POLYMERS AS SORBENTS FOR COPPER, NICKEL, COBALT IONS

Вахрушев Н.Е.¹, Михаленко И.И.¹, Кутузова В.Е.², Подзорова Л.И.² Vakhrushev N.E.¹, Mikhalenko I.I.¹, Kutuzova V.E.², Podzorova L.I.² ¹ Россия, Российский университет дружбы народов, mikhalenko_ii@pfur.ru ² Россия, Институт металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова РАН

Тяжелые металлы — наиболее вредные загрязнители окружающей среды, способные накапливаться в живых организмах. Эффективным методом очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов (в их числе Cu, Ni, Co) является использование сорбентов различной химической природы. В разработке адсорбционных технологий ставится задача повышения активности известных сорбентов или создание принципиально новых гибридных систем.

В работе золь-гель методом в присутствии поливинилпирролидона и карбоксиметилированного крахмала были получены композиты гидратированных оксидов Al₂O₃—ZrO₂(Yb₂O₃) и определено влияние полимера и термообработки геля на кинетические характеристики адсорбции ионов Cu⁺², Ni⁺², Co⁺² из водных растворов нитратов M⁺².

Эксперимент. Получение смешанного оксида состава 65%Al2O3–35%ZrO2 с равными вес. % Yb2O3 и полимера проводили путем обратного осаждения водных растворов солей Al(NO3)3·9H2O, ZrOCl2·8H2O; Yb(NO3)3·5H2O квалификации х.ч. избытком 6M NH4OH. В реакции гидролиз-конденсации длительностью 1 ч в условиях постоянного перемешивания и pH контроля отбирались пробы гидрогеля через 20, 40 и 60 минут от начала синтеза для дисперсионного анализа. Значение pH в ходе золь-гель синтеза (ЗГС) не изменялось и составляло 9,90 и 10,05 в присутствии поливинилпирролидона (ПВП) и карбоксиметилированного крахмала (КМК), соответственно. После ЗГС белые гелеобразные осадки промывали водой, фильтровали, осушали этанолом, снова фильтровали, после чего высушили 180°C в течение 1,5 ч. Часть ксерогеля прокалили при 500°C в течение 1 ч. Анализ полидисперсности частиц гидрогелей в ходе ЗГС и ксерогелей проводили методом турбидиметрии: для крупных частиц использовали седиментационные кривые *«мутность—время»*, а для анализа изменения объема частиц высокодисперсной фракции кинетически устойчивых гидрогелей получили концентрационные зависимости мутности.

Были проведен микроскопический и рентгенофазовый анализ частиц ксерогелей.

<u>Обсуждение результатов.</u> Крупные агломераты гидрогелей и ксерогелей представлены тремя фракциями частиц. Показатель полидисперсности П как отношение радиусов частиц соответствующих фракций П₁₂=R₁/R₂=(W₁/W₂)^½ и П₂₃=R₂/R₃=(W₂/W₃)^½ был рассчитан по значениям скорости седиментации W_i в опыте длительностью 10 минут. В ходе ЗГС модифицированных алюмоциркониевых (AZ) гидрогелей Al₂O₃—ZrO₂(Yb₂O₃)—ПВП и Al₂O₃—ZrO₂(Yb₂O₃)—KMK, обозначенных AZ(Yb,ПВП) и, полидисперсность практически остается постоянной — П₁₂~1, П₂₃~1.2 с ПВП и П₁₂~1.3, П₂₃~1.8 с КМК, но у образца с КМК она выше (табл.1). По ходу ЗГС есть небольшое агрегирование частиц гидрогеля с КМК, а в присутствии ПВП его нет. Дифференцирование кривой *«мутность—время»* показало, что размер частиц фракций 2,3 гидрогелей (20 мин ЗГС) составляет от 2.5 до 7.5 мкм. Наночастицы фракции 4 в ходе синтеза AZ(Yb,ПВП) сохраняют свой объем, тогда как у AZ(Yb,KMK) он увеличивается к концу синтеза на 40%. Три фракций частиц Zr-ксерогелей с Yb и полимерами подтверждают данные гранулометрии (лазерный анализатор Cilas 1090LD). Агломераты имеют иерархическую структуру и частицы неправильной формы (рис.1).

Полимер	КМК		ПВП		
Синтез, мин	W_1/W_2	W_2/W_3	W_1/W_2	W_2/W_3	
20	1.72	2.59	0.95	1.4	
	П ₁₂ =1.3	П ₂₃ =1.6	П ₁₂ =0.97	П ₂₃ =1.2	
40	2.4	3.2	0.78	1.5	
	П ₁₂ =1.5	П ₂₃ =1.8	П ₁₂ =0.84	П ₂₃ =1.2	
60	1.8	3.3	0.95	1.5	
	П ₁₂ =1.3	П ₂₃ =1.8	П ₁₂ =1.0	П ₂₃ =1.2	
Ксерогель 1	5.6	6	3.3	6	
180 °C	П ₁₂ =2.4	П ₂₃ =2.5	П ₁₂ =1.8	П ₂₃ = 2.5	
Ксерогель 2	11	1	11.5	2	
500 °C	П ₁₂ =3.3	П ₂₃ = 1	П ₁₂ =3.4	Π ₂₃ = 1.4	

Таблица 1. Отношение скоростей седиментации и показатели полидисперсности трех фракций частиц гидрогелей в ходе синтеза и ксерогелей AI₂O₃-ZrO₂(Yb₂O₃) с КМК и ПВП



Рис.1. Морфология частиц ксерогеля с крахмалом (растровая электронная микроскопия, LEO 1420)

<u>Адсорбционное тестирование ксерогелей</u> выполнено методом спектрофотометрии. Гиббсовская адсорбция Г рассчитывалась по уменьшению оптического поглощения в условиях динамической адсорбции длительностью 10 мин. Все временные зависимости адсорбции (рис.2*а*) имеют резкий начальный период и быстрый выход на максимальную адсорбцию. Адсорбция ионов на образцах АZYb—КМК(500), AZYb—ПВП(500) существенно меньше по сравнению с образцами серии 1 из-за значительного уменьшения удельной поверхности ксерогеля после прокаливания за исключением адсорбции ионов Ni⁺² на AZY—ПВП. Гистограммы на рис.2*б* и 2*в* демонстрируют влияние полимера на адсорбцию. Видно, что наибольшая адсорбция ионов Ni⁺² на AZYb—ПВП, а Cu⁺² на AZYb—КМК.

Соотношение величин адсорбции ионов на образцах с разными полимерами Г_{КМК}/Г_{ПВП} зависит от иона: оно меньше 1 в случае Ni⁺², близко в 1 для Co⁺² и около 2-3 для ионов Cu⁺².



Рис. 2 а. Кинетика адсорбции ионов Cu⁺² на AZ(Yb,KMK) 1(•) и 2 (◆) и сравнение величин адсорбции ионов M⁺² за время 1 мин и 10 минут на ксерогелях AZ(Yb) с КМК (**б**) и с ПВП (в)

Опытные данные кинетики адсорбции ионов на ксерогелях серии 1 (термообработка 180°С). указывают на два типа центров — центров быстрой адсорбции (W₁= Г₁) и менее доступных центров 2-го типа для медленной стадия адсорбции. Второй стадии не наблюдалось для адсорбции ионов Ni⁺² на AZYb–KMK. Были рассчитаны

начальные скорости медленной стадии (W₂) с использованием уравнения $\Gamma = at^m$, показавшего хорошее соответствие опытным данным (спрямление в билогарифмических координатах InГ—Int на интервале 1-5 минут с $R^2 \sim 1$). После дифференцирования степенного уравнения получим выражение для скорости адсорбции на центрах 2-го типа W₂= am для t=1 мин. Параметры a и m, которые приведены в табл.2, находим из регрессионных коэффициентов прямых InГ—Int. Значения скоростей адсорбции ионов на образце с ПВП уменьшаются в ряду Ni⁺²—>Co⁺²—>Cu⁺². Для W₂ получена линейная корреляция со стандартным потенциалом восстановления M⁺²—>M⁰ (рис.3).

Полимер	Ион	W_1	а	т	W_2
КМК	Cu⁺²	1.08	2.303	0.179	1.412
	C0+2	1.97	1.986	0.221	0.439
	Ni⁺²	0.869	-	-	-
ПВП	Cu+2	0.434	1.082	0.198	0.214
	C0+2	1.63	1.632	0.15	0.245
	Ni ⁺²	2.7	2.7	0.166	0.448

Таблица 2. Скорости (W,мин⁻¹) быстрой и медленной

стадий адсорбции М⁺² на AZYb(180) с полимерами



Рис. 3 Корреляция скорости адсорбции ионов W₂ на образце AZYb(180)-ПВП с потенциалом восстановления

Полученные результаты свидетельствуют о высокой активности сорбентов в виде порошков алюмоциркониевых ксерогелей с полимерами в отношении ионов никеля, кобальта и меди. Кинетика адсорбция зависит от природы иона и вводимого полимера.

Авторы выражают благодарность бакалавру химии И.Ф.Винокуровой за помощь в работе.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ДИФРАКЦИИ НА УГЛЫ, БЛИЗКИЕ К ОБРАТНЫМ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ПЬЕЗОЭФФЕКТА APPLICATION OF DIFFRACTION METHOD AT ANGLE NEAR BACKSCATTER TO STUDY PIEZOEFFECT

Гурьева П.В.¹, Марченков Н.В^{1,2}, Артемьев А.Н.¹, Артемьев Н.А.³, Беляев А.Д.¹, Демкив А.А.¹, Шишков В.А.² Gureva P.V., Marchenkov N.V., Artemev A.N., Artemiev N.A., Belyaev A.D., Demkiv A.A., Shishkov V.A. ¹ Россия, НИЦ "Курчатовский институт", poli.b3@gmail.com ² Россия, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН ³ USA, KLA Corporation, Milpitas

Знание о структуре кристаллических материалов является определяющим для улучшения характеристик существующих, а также создания новых материалов с выраженным пьезоэффектом. На данный момент наиболее полную структурную информацию дают рентгенодифракционные методы, позволяющие изучать атомное строение кристаллов, включая влияние температурных, механических, электромагнитных воздействий на исследуемые объекты. Однако поскольку такие воздействия вызывают зачастую слабые смещения атомов в кристаллической решетке по сравнению с разрешением современных лабораторных рентгеновских установок, возникает потребность в более мощных источниках и прецизионных методиках. На сегодняшний день синхротронные источники излучения на десятки порядков превосходят по яркости лабораторные источники и тем самым позволяют регистрировать с высокой точностью малые изменения в атомном строении кристаллов.

Одним из методов структурной диагностики является дифракция в геометрии обратного рассеяния [1-3]. Использование источника синхротронного излучения при ее реализации дает возможность в широком диапазоне с высокой точностью перестраивать энергию излучения, за счет чего создать условия дифракционного отражения при углах дифракции, максимально близких к 180°. По мере приближения к таким углам, как следует из закона Вульфа-Брэгга, резко возрастает чувствительность дифракционной картины к малым изменениям межатомных расстояний. Эксперименты в подобных схемах позволяют с высокой (~ 10⁻⁵ – 10⁻⁶) точностью определять относительные изменения постоянной решетки в кристаллах, что дает возможность количественно характеризовать функциональные свойства материалов (например, пьезоэлектрические), определяемые деформацией кристаллической решетки в результате внешних воздействий.

В работе представлены измерения пьезоэлектрического модуля d₁₁ монокристалла лантан-галлиевого силиката (ЛГС - La₃Ga₅SiO₁₄) [4-7] методом рентгеновской дифракции на углы, близкие к обратным.

Эксперименты проводились на станции EXAFS-D Курчатовского источника синхротронного излучения (СИ) [8]. Рентгенооптическая схема представлена на рисунке 1. Белый пучок СИ, коллимированный щелями (1×1) мм², проходит до предварительного монохроматора. Это вертикально стоящий монокристалл Si (111), плоскость дифракции которого горизонтальна. После него излучение попадает на разрезной монохроматор типа «бабочка» Si (440), и затем на исследуемый монокристалл. В качестве детектора использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ (Nal) в счётном режиме. Детектор мог вращаться вокруг оси дифрактометра 20 для измерения углов дифракции в диапазоне (0° – 174°). Для измерения больших углов дифракции, вплоть до 179° 30′ детектор устанавливался на узел, который можно было перемещать вдоль пучка, увеличивая расстояние между исследуемым кристаллом и детектором до 2 м.



Рис. 1 Рентгенооптическая схема синхротронного спектрометра для измерения пьезомодуля методом дифракции на углы, близкие к обратным, проекция а) вид сбоку, б) вид сверху. СИ – синхротронное излучение (источник – сгусток электронов в накопителе), ЛГС – исследуемый монокристалл

Кристаллы были выращены методом Чохральского компанией «ФОМОС-Материалы» (Москва, Россия). Для подачи внешнего электрического поля на кристаллы были нанесены серебряные электроды толщиной 70 нм с подслоем из 30 нм хрома для лучшей адгезии. Измерения проводились при использовании длины волны излучения $\lambda = 1.167$ Å. При выбранной длине волны угол дифракции для отражения ЛГС (770) составил 2 Θ =178.23°. На кристалл ЛГС (770) подавалось внешнее электрическое поле (+997.7±0.4) В и (-999.3±0.4) В (рис. 1-2). Среднее значение сдвига дифракционной кривой при приложении напряжения в +997.7 В составило 118.5±1.4 угл.с. Сдвиг при напряжении -999.3 В составил 121.2±1.4 угл.с. Данным сдвигам соответствует изменение межплоскостного расстояния $\Delta d/d = 1.04 \times 10^{-5}$. Пьезоэлектрические модули составили $|d_{11}|=6.32 \times 10^{-12}$ Кл/Н (+997.7 В) и $|d_{11}|=6.53 \times 10^{-12}$ Кл/Н (+999.3 В). Абсолютная ошибка составила 0.08×10⁻¹² Кл/Н.



Рис. 2 Пример сдвига кривых дифракционного отражения монокристалла ЛГС (770) в результате обратного пьезоэффекта



Рис. З Угловое положение центров кривых дифракционного отражения (КДО) монокристалла ЛГС (770) измеренные при циклической подаче электрического поля разной полярности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-32-90136\19.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Freund A. and Schneider J., Two new experimental diffraction methods for a precise measurement of crystal perfection//J. of Crystal Growth, 1972, 13/14, p.247-251.
- Caticha-Ellis S., Richard Boyce and Herman Winick, Conceptual design of instrumentation to measure the diffraction profile of a single crystal at Bragg angle near π/2 by using synchrotron radiation//Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1990, A291, p.132-134.
- 3. Honnicke M.G.et al. A new method to detect an X-ray diffracted beam at an angle of 90°//J. Appl. Cryst., 2004, 37, p.451-454.
- 4. Bohm J. et al. Czochralski growth and characterization of piezoelectric single crystals with langasite structure: La₃Ga₅SiO₁₄ (LGS), La₃Ga_{5.5}Nb_{0.5}O₁₄ (LGN) and La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ (LGT) II. Piezoelectric and elastic properties//Journal of Crystal Growth, 2000, 216, p.293-298.
- 5. Irzhak D. and Roshchupkin D. Piezoelectric strain coefficients in La₃Ga_{5.3}Ta_{0.5}Al_{0.2}O₁₄ and Ca₃TaGa₃Si₂O₁₄ crystals// AIP ADVANCES, 2013, 3, p.102108.
- 6. Irzhak D. and Roshchupkin D. Measurement of independent piezoelectric moduli of Ca₃NbGa₃Si₂O₁₄, La₃Ga_{5.5}Ta_{0.5}O₁₄ and La₃Ga₅SiO₁₄ single crystals//Appl. Cryst., 2018, 51, p.1174–1181.
- 7. Gureva P.V., Marchenkov N.V., Artemev A.N., Artemiev N.A., Belyaev A.D., Demkiv A.A. and Shishkov V.A., Measurement of single-crystal piezo modulus by the method of diffraction of synchrotron radiation at angles near π/J . Appl. Cryst., 2020, 53, p.734-740.
- 8. http://kcsni.nrcki.ru/pages/main/sync/index.shtml

ПОВЫШЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ АБРАЗИВОСТОЙКИХ ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ПОКРЫТИЙ ОРГАНИЧЕСКИХ СТЕКОЛ CERAMIC ABRASION-RESISTANT OPTICALLY TRANSPARENT COATINGS WITH ELECTRICAL CONDUCTIVITY FOR ORGANIC GLASSES

Данилаев М.П., Дорогов Н.В., Куклин В.А., Бобина Е.А., Карандашов С.А. Danilaev M.P., Dorogov N.V., Kuklin V.A., Bobina E.A., Karandashov S.A. Россия, Казанский национальный исследовательский технический университет им.А.Н.Туполева — КАИ, danilaev@mail.ru

Приведены результаты сопоставительных экспериментальных исследований композиций прозрачных кремнийорганических покрытий с повышенной проводимостью. Рассмотрены методы повышения проводимости за счет использовании в композиции проводящих частиц, а также добавления солей. Показано, что уменьшение поверхностного сопротивление неизбежно приводит к снижению прозрачности, (и/или абразивостойкости) при использовании предлагаемых методов повышения электропроводности диэлектрического кремнийорганического покрытия.

В настоящее время для создания остекления различного назначения применяют органические стекла, такие как поликарбонат и полиметилметакрилат. Это обусловлено более высокой прочностью таких стекол по сравнению с неорганическим стеклом при меньшей массе и требуемой прозрачности [1,2]. Однако области применения полимерных стекол ограничены их недостаточной износостойкостью. Это может привести к снижению их прозрачности в процессе эксплуатации [3]. Для повышения абразивостойкости органических стекол используют покрытия [4,5], обладающие высокой адгезией к полимерному стеклу, износостойкостью, стойкостью к ультрафиолетовому воздействию, циклическому перепаду температур с сохранением прозрачности не ниже 70÷80%. Целью данной работы является сопоставительный анализ возможных путей повышения электропроводности керамических абразивостойких покрытий органических стекол при сохранении их оптической прозрачности.

В работе рассмотрены три подхода к созданию электропроводящей керамической композиции на основе кремнийорганических лаков: введение проводящих наночастиц металлов, оксидов металлов или углеродных наночастиц; введение солей; комбинированный подход введения солей и проводящих наночастиц. Следует отметить, что перспективный подход к созданию проводящей композиции КЛ может быть основан на использовании проводящего полимера, цепи которого входят в состав композиции и имеют ковалентные связи с наночастицами кремнезема. Такой подход позволяет снизить удельное сопротивление до ~10 Ом/кв. При этом возникает задача оптимизации выбора концентрации двух проводящих компонент композиции: цепей проводящего полимера и проводящих частиц, в особенности при сохранении прозрачности лаковой композиции. Однако фактически любой сопряженный полимер является сильным хромофором, окрашивающим материал, в который он вводится. Это ограничивает концентрацию молекул проводящих полимеров в КЛ, что обусловлено требованием высокой прозрачности.

В докладе приведены методики получения композиции КЛ. Определены квазиоптимальные молярные соотношения: молярное отношение катализатора (уксусной кислоты) к алкоксиду (метилтриэтоксисилан) должно быть примерно равным 10-3; молярное отношение воды к алкоксиду больше 3. Для обеспечения времени высыхания лака на отлип более 20 минут требуется обеспечить концентрацию пропиленгликоля не менее 5 массовых процентов. Отработана методика получения устойчивой композиции кремнийорганического токопроводящего лака с солями, проводящими частицами, комбинация солей и проводящих частиц.

Сопоставительный анализ типовых методов повышения электропроводности защищаемых поверхностей показывает, что значение удельного сопротивления в полимерных композициях с различными наполнителями

оказывается не меньше 104÷105 Ом м. Причем с уменьшением этого значения прозрачность полимерной композиции становится ниже допустимых 70÷80%.

Показано, что уменьшение поверхностного сопротивление неизбежно приводит к снижению прозрачности, (и/или абразивостойкости) при использовании предлагаемых методов повышения электропроводности кремнийорганического покрытия. Причем, диэлектрического вследствие контактного механизма электропроводности при наполнении диэлектрического материала проводящими частицами, существует пороговая концентрация этих частиц в матрице, начиная с которой возможно получить электропроводность близкую к электропроводности материала вводимых частиц. Таким образом, по всей видимости, рассмотренные в данной работе методы, имеют ограничения снизу по электропроводности при сохранении высокой прозрачности абразивостойкости кремнийорганического покрытия. Получена И композиция кремнийорганического лака, обеспечивающая компромиссные показатели по электропроводности, оптической прозрачности и абразивостойкости: базовый кремнийорганический лак «Кварц»; субмикронные частицы оксида сурьмы, введенный в базовый лак после предварительной фильтрации через бумажный фильтр с размером ячеек 1 мкм; четвертичные аммониевые соли сурьмы. Полученные показатели такого покрытия: поверхностное сопротивление: 3.1*1010 Ом; прозрачность: 0.9442; абразивостойкость: выше, чем у базового поликарбоната (ГОСТ 29298-2005); адгезия: 1 балл в соответствии с ГОСТ 15140-7.

Авторы благодарят Богослова Е.А. за приготовление кремнийорганического лака для проведения экспериментальных исследований.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 18-48-160024), частично, в рамках получения наполненных наночастицами покрытий, при поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер 075-03-2020-051/3 от 09.06.2020 (номер темы fzsu-2020-0021).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Danilaev M.P., Bogoslov E.A., Kuklin V.A., Klabukov M.A., Khamidullin O.L., Pol'sky Yu.E. and Mikhailov S.A. Structure and mechanical properties of a dispersedly filled transparent polycarbonate // Mechanics of Composite Materials, 2019, Vol. 55. No. 1. Pp.53-62.
- 2. Золкина И.Ю., Радзинский С.А., Америк В.В., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В. Исследование влияния смеси нанонаполнителей на абразивостойкость и оптические характеристики поликарбоната// Пластические массы, 2012. №7. С.36-39.
- 3. Хаметова М.Г. Термомеханические исследования поликарбонатов в твердом состоянии// Пластические массы, 2012. №5. С.40-41.
- 4. Kim N. Recent progress of functional coating materials and technologies for polycarbonate// Journal of Coatings Technology Research, 2017, Vol.14. №1. Pp. 21-34.
- 5. Данилаев М.П., Богослов Е.А., Дорогов Н.В., Клабуков М.А., Бобина Е.А. Эффективность пассивных противообледенительных кремнийорганических покрытий // Известия высших учебных заведений. Авиационная техника, 2019. № 1. С.115-119.

ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ АЛГОРИТМ ОПТИЧЕСКОГО МЕТОДА ИЗМЕРЕНИЯ ПОЛЕЙ ДЕФОРМАЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КОНСТРУКЦИЙ ИЗ СТРУКТУРНО-НЕОДНОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТРЕЩИНАМИ COMPUTATIONAL ALGORITHM OF THE OPTICAL METHOD FOR MEASURING STRAIN FIELDS ON THE SURFACE OF STRUCTURES MADE OF STRUCTURALLY HETEROGENEOUS MATERIALS WITH CRACKS

Данилов М.Н.¹ Danilov M.N.¹

¹ Россия, ФГБОУ ВО Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет (Сибстрин), danilov@sibstrin.ru

В настоящее время благодаря активному развитию науки и техники создается множество новых конструкционных материалов, большинство из которых являются композитными и характеризуются неоднородностью структуры. Структурно-неоднородный материал представляет собой материал, состоящий из нескольких компонентов с различными физико-механическими характеристиками, причем в объеме материала имеются четкие границы раздела между компонентами. Важнейшей задачей является изучение процессов деформирования и разрушния конструкций из структурно-неоднородных материалов, так как это определяет будущий облик изделий, его технико-экономические показатели эксплуатации и безопасность.

Для измерения деформаций на поверхности конструкций часто применяется метод тензометрии. Однако его применение в случае наличия неоднородностей структуры материала и трещин сопряжено с рядом проблем. Прежде всего, возникают трудности технического характера — база тензорезистора может быть меньше размера неоднородности, а также в участке размещения тензорезистора не исключено наличие скрытых трещин или появление новых в процессе нагружения конструкции. Это может приводить к получению неадекватных и трудно интерпретируемых результатов. Одноосевые экстензометры также не обеспечивают надежности измерения деформации и достоверности результатов. Экстензометры специального типа [1,2] позволяют получать адекватные результаты измерения. Существенной проблемой метода классической тензометрии также неполнота информации о напряженно-деформируемом состоянии конструкции — обычно измерение производится только в нескольких точках.

Наиболее полную информацию о процессе деформирования и разрушения конструкции позволяют получать оптические методы измерения полей относительных деформаций поверхности конструкций, например метод двухэкспозиционной спекл-фотограмметрии, который реализован в различных коммерческих системах, таких как Correlated Solutions Inc. (VIC 3D), LaVision GmbH (StrainMaster) и др. В основе данных систем лежат алгоритмы корреляционного анализа изображений [3,4]. Данные системы широко применяются для изучения процессов деформирования конструкций из хрупких структурно-неоднородных материалов [5] не смотря на то, что вычислительные алгоритмы, заложенные в этих системах, разработаны для вычисления деформаций сред с однородной структурой.

Вычислительные алгоритмы обработки сигнала оптических датчиков и вычисления деформаций на поверхности конструкций из структурно-однородных упругих материалов достаточно хорошо развиты. Однако недостаточно исследованы вопросы применения этих алгоритмов для вычисления деформаций на поверхности конструкций из хрупких структурно-неоднородных материалов. Хотя существующие измерительновычислительные системы успешно применяются для решения инженерных задач, требующих измерение полей деформаций на поверхности конструкций из таких материалов, но для решения научных задач, связанных с исследованиями процессов деформирования и хрупкого разрушения конструкций (трещинообразование), они не всегда применимы. Поэтому, в настоящее время алгоритмы продолжают активно совершенствоваться [6].

В основе вичислительного алгоритма оптического метода измерения деформации лежит корреляционный анализ изображений. Взаимно-корреляционная функция (ВКФ) в общем виде может быть записана следующим образом:

$$C(\overline{q}) = \int_{\Omega} \left[c_1(\overline{x}) - c_0(f(\overline{x}, \overline{q})) \right]^2 d\Omega, \quad \overline{x} \in \Omega,$$
(1)

где $c_0(\overline{x})$ – цвет по серой шкале в точке с координатами \overline{x} (изображение поверхности конструкции в исходном состоянии); $c_1(\overline{x})$ – цвет по серой шкале в точке с координатами \overline{x} (изображение поверхности конструкции в деформированном состоянии); $f(\overline{x}, \overline{q})$ – функция преобразования (отображения) координат, определяющая деформацию изображения; \overline{q} – вектор параметров.

Функция преобразования (отображения) координат

$$\overline{x}' = f\left(\overline{x}, \overline{q}\right) \tag{2}$$

позволяет дформировать изображение с помощью простых аффинных преобразований — сдвиг, растяжение, скос и поворот. При достаточно малом размере области корреляционного анализа Ω и в случае отсутствия разрывов и границ раздела фаз предполагается, что

$$\overline{q}(\overline{x}) = const, \ \forall \overline{x} \in \Omega.$$
(3)

Требуется найти вектор \overline{q} , доставляющий минимум ВКФ:

$$\overline{q}^* = \arg\min_{\overline{q}} (C(\overline{q})). \tag{4}$$

Таким образом, при корреляционном анализе цифровых изображений выполняется идентификация параметров математической модели, для чего выполняется решение обратной задачи.

Обратные задачи являются некорректными (по Адамару). Для их решения требуется «сужение» множества возможных решений на основе априорной информации об искомом решении. Поэтому перспективными являются методы корреляционного анализа, в которых применяются математические модели и методы механики сплошных сред, механики деформируемого твердого тела, механики дискретных сред, механики разрушения, механики композитов, механики структурно-неоднородных сред, а не только математика как в классическом методе корреляционного анализа.

Вычисление полей относительных деформаций поверхности конструкций из структурно-неоднородных материалов с трещинами с помощью описанной выше ВКФ сопряжено с рядом трудностей:

- наличие больших градиентов деформации, обусловленных неоднородностью структуры материала (границы раздела фаз, трещины);
- негладкость и недифференцируемость функций распределения перемещений и деформаций (например, наличие разрывов);
- изменение структуры материала в процессе деформирования (например, образование микротрещин).

Выполнение корреляционного анализа при больших градиентах деформаций возможно только при использовании очень малого размера области корреляции, для чего требуется высокое разрешение фотокамер или использование систем локального измерения деформаций на основе микроскопов. При невыполнении этого условия алгоритмы либо дают некорректные результаты, либо проявляют неустойчивость и вовсе не работают. В области границы раздела фаз изначально ступенчатая функция деформации может получаться гладкой за счет усреднения по пространству, что затрудняет интерпретацию результатов измерения. Корреляционный анализ изображений в областях, включающих трещины, особенно проблематичен по причине резкого и кардинального изменения первоначального образа поверхности в момент появления трещины.

Наиболее интенсивно процессы изменения структуры протекают в объеме конструкции, а не на поверхности. Поэтому на начальных стадиях трещинообразования на поверхности может наблюдаться эффект локализации деформаций (Рис. 1).



Рис.1 Распределение напряжений и деформаций в окрестности трещины: 1 — участок раскрытия трещины; 2 — участок локализации деформаций; 3 — участок диффузного изменения структуры материала; 4 — жесткая несплошность; 5 мягкая несплошность; 6 — сплошная среда

Различают следующие стадии процесса деформирования и трещинообразования:

- 1) упрочнение материала (диффузное изменение структуры материала);
- 2) разупрочнение материала (мягкая несплошность, локализация деформаций);
- 3) трещинообразование (жесткая несплошность, когезионная зона);
- 4) раскрытие трещин (жесткая несплошность, некогезионная зона).

Целью работы является совершенствование методов экспериментального исследования процессов деформирования и разрушения конструкций из хрупких структурно-неоднородных материалов. Требуется решит следующие задачи:

- 1) разработка устойчивого алгоритма корреляционного анализа изображений спекл-разметки на поверхности конструкции из структурно-неоднородных материалов с наличием трещин;
- 2) разработка алгоритма поиска области изоляции разрыва или границы раздела фаз;
- разработка взаимно-корреляционной функции для области, содержащей разрыв или границу раздела фаз;
- 4) разработка алгоритма уточненного определения координат разрыва или границы раздела фаз;
- 5) тестирование (апробация) алгоритма.

Построение алгоритма корреляционного анализа изображений поверхности конструкций из структурнонеоднородных материалов при наличии трещин, прежде всего, требует разработки алгоритма формирования области изоляции трещины как показано на рисунке 2. Область локализации нарушения сплошности среды (трещинообразоания) Ω_φ должна быть исключена из области корреляционного анализа Ω, так как он может быть выполнен только на областях без нарушения сплошности (Ω\Ω_φ).



Рис.2 Область изоляции трещины

Для формирования области изоляции трещины Ω_Φ используются, например, алгоритмы распознавания образов и другие алгоритмы [6].

Взаимно-корреляционная функция (1) имеет минимальное значение при идентичности изображений ($c_1(\bar{x}) = c_0(\bar{x}), \forall \bar{x} \in \Omega$). Если изображения не полностью идентичны ($c_1(\bar{x}) \neq c_0(\bar{x}), \forall \bar{x} \in \Omega', \ \Omega' \subset \Omega$, здесь Ω' – некоторый компакт), то значение функции C >> 0. В этом случае для анализа различий двух изображений может быть использована функция невязки:

$$R(\overline{x}) = c_1(\overline{x}) - c_0'(\overline{x}), \ \overline{x} \in \Omega$$

где $c_0'(\bar{x}) = c_0(f(\bar{x}, \bar{q}))$ – деформированное в процессе корреляционного анализа изображение.

После выполнения дискретизация области Ω может быть получен вектор невязки:

$$R_i = R(\bar{x}_i), \ i = 1, 2, ..., n$$

где *i* – номер точки, *n* – общее количество точек.

Норма L2 вектора невязки

$$\|R\|_{2} = \sqrt{\sum_{i=1}^{n} (c_{1}(\bar{x}_{i}) - c_{0}'(\bar{x}_{i}))^{2}}$$

может быть использована в качестве меры идентичности изображений.

Если функция преобразования координат (2) сформулирована на основе простых аффинных преобразований, то при наличии в области корреляционного анализа Ω разрыва (трещины) или границы раздела фаз корреляция изображений будет низкая:

$$\mathcal{C} >> 0, \|R\|_{2} >> 0.$$

При этом, характер распределения невязки $R(\overline{x})$ в области Ω с трещиной или границей раздела фаз будет иметь вид, показанный на рисунке 3.



Рис.З Характер распределения невязки в области Ω с трещиной или границей раздела фаз

Формирование области преобладания высоких значений невязки Ω_{err} ($R(\bar{x}) >> 0, R(\bar{x}) > R_{lim}$, $\forall \bar{x} \in \Omega_{err}$, где R_{lim} – некоторое предельное значение) осуществляется с использованием методов математической статистики и кластерного анализа массивов данных. Принимаем $\Omega_{\varphi} \equiv \Omega_{err}$.

Функция невязки нормируется

$$R_{norm}(\overline{x}) = R(\overline{x}) / \max_{\overline{x} \in \Omega} (R(\overline{x})), \ R_{norm}(\overline{x}) \in [0,1], \ \forall \overline{x} \in \Omega,$$

затем на основе функции $R_{norm}(\overline{x})$ формулируется логическая функция

$$\begin{cases} \psi(\overline{x}) = 0, \overline{x} \in \Omega \setminus \Omega_{\varphi} \\ \psi(\overline{x}) = 1, \overline{x} \in \Omega_{\varphi} \end{cases}$$

описывающая область Ω_φ.

Сформулируем алгоритм корреляционного анализа в случае наличия жесткой несплошности. Пусть область корреляционного анализа Ω, разделена границей **D** (разрывом) на две подобласти Ω⁺ и Ω⁻, как показано на рисунке 4*a*. Изолируем разрыв, выделив подобласть $\Omega_{\phi} = \Omega_{\phi^+} \cup \Omega_{\phi^-}$, **D** $\in \Omega_{\phi}$, как показано на рисунке 4*b*.



Рис.4 Область с разрывом (жесткой несплошностью)

Может быть выделено четыре режима деформирования среды с разрывом (Рис.5): раскрытие трещины в направлении нормали, скольжение (сдвиг), растяжение и поворот. Последние два являются частными случаями первых двух режимов.



Рис.5 Основные режимы деформирования среды с разрывом

Перемещения в области разрыва описываются следующим образом:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \overline{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) + \left[H_{s}(\mathbf{x}) - \varphi(\mathbf{x})\right][[u]]$$

где $\mathbf{\overline{u}}(\mathbf{x})$ – усредненная часть вектора перемещений; $H_{s}(\mathbf{x})$ – ступенчатая функция Хевисайда; $\varphi(\mathbf{x})$ – дифференцируемая функция ($\varphi(\mathbf{x}) \in [0,1]$).

На рисунке 6 приведена иллюстрация описанной функции перемещений.



Рис.6 Описание перемещений в области разрыва

Поле деформаций описываются следующей функцией:

$$\varepsilon(\mathbf{x}) = \nabla^{S} \mathbf{u}(\mathbf{x}) = \nabla^{S} \overline{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) - \underbrace{([[\mathbf{u}]](\mathbf{x}) \otimes \nabla \varphi)^{S}}_{\overline{\varepsilon}(\mathbf{x}), \ \forall \mathbf{x} \in \Omega \setminus \mathbf{D}} + \underbrace{\delta_{\mathbf{D}}([[\mathbf{u}]](\mathbf{x}) \otimes \mathbf{n})^{S}}_{\varepsilon_{\delta}(\mathbf{x}), \ \forall \mathbf{x} \in \mathbf{D}}$$

где (·)^{*s*} – симметричная часть тензора; δ_{D} – дельта-функция Дирака.

Функция деформаций в области разрыва имеет вид приведенный на рисунке 7.



Рис.7 Функция деформаций в области разрыва

Основными режимами деформирования являются режимы 1 и 2 (Рис.5). Пусть ζ_n и ζ_t – смещения берегов трещины в нормальном (**n**) и касательном (**t**) направлении (Рис.8).



Рис.8 Схема деформирорвания области с разрывом

Предполагая что

 $\nabla[[u]](\mathbf{x}) = 0$

и применяя декомпозицию (аддитивное разложение)

$$[[u]](\mathbf{x}) = \zeta_n(\mathbf{x})\mathbf{n} + \zeta_t(\mathbf{x})\mathbf{t}$$

в направлении **n** и **t**, получаем:

$$\bar{\varepsilon}(\mathbf{x}) = \nabla^{S} \overline{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) - \left[\underbrace{(\mathbf{n} \otimes \nabla \varphi)^{S} \zeta_{n}(\mathbf{x})}_{\hat{\varepsilon}} + \underbrace{(\mathbf{t} \otimes \nabla \varphi)^{S} \zeta_{t}(\mathbf{x})}_{\widetilde{\varepsilon}} \right]$$

где $\hat{\varepsilon}$ – суммарная (общая) деформация; $\widetilde{\varepsilon}$ – поправка.

Аналогичная модель поля перемещения и поля деформаций используется в методе встраивания жесткой несплошности [7,8], который применяется при конечноэлементном анализе напряженно-деформированного состояния конструкций и послужил идеей данного алгоритма.

В случае наличия границы раздела фаз перемещения описываются следующим образом:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}) = \mathbf{\overline{u}}(\mathbf{x}) + [g(\mathbf{x}) - \varphi(\mathbf{x})][[u]]$$

где *g*(**x**) — функция специального вида (базисная функция). На рисунке 6 приведена иллюстрация описанной функции перемещений.

Поле деформаций описываются следующей функцией:

$$\varepsilon(\mathbf{x}) = \nabla^{S} \mathbf{u}(\mathbf{x}) = \nabla^{S} \overline{\mathbf{u}}(\mathbf{x}) - \underbrace{([[\mathbf{u}]](\mathbf{x}) \otimes \nabla \varphi)^{S}}_{\overline{\varepsilon}(\mathbf{x}), \forall \mathbf{x} \in \Omega \setminus \mathbf{D}} + \underbrace{H_{S_{\mathbf{D}}}([[\mathbf{u}]](\mathbf{x}) \otimes \mathbf{n})^{S}}_{H_{S_{\mathbf{D}}}(\mathbf{x}), \forall \mathbf{x} \in \mathbf{D}}$$

Функция деформаций в области границы раздела фаз имеет вид приведенный на рисунке 9.



Рис.9 Функция деформаций в области границы раздела фаз

При достаточно малом размере области корреляционного анализа Ω в случае отсутствия разрыва поле деформаций можно считать однородным (компоненты тензора деформаций не зависят от координатной переменной). Вектор параметров функции преобразования координат в этом случае:

$$\overline{q}(\overline{x}) = const, \ \forall \overline{x} \in \Omega.$$

В случае наличия разрыва или границы раздела фаз:

$$\begin{array}{rcl} q(\mathbf{x}) &=& \underbrace{q^+(\mathbf{x})}_{\Upsilon} &+& \underbrace{q^-(\mathbf{x})}_{\Upsilon} &+& \underbrace{q_{\phi}(\mathbf{x})}_{\Psi}, \\ & \forall \mathbf{x} \in \Omega^- \backslash \Omega_{\phi}^- & \forall \mathbf{x} \in \Omega^+ \backslash \Omega_{\phi}^+ & \forall \mathbf{x} \in \Omega_{\phi} \end{array}$$

где $q^+(\mathbf{x}) = \text{const}, \forall \mathbf{x} \in \Omega^+ \backslash \Omega_{\phi^+}$, $q^-(\mathbf{x}) = \text{const}, \forall \mathbf{x} \in \Omega^- \backslash \Omega_{\phi^-}$ — параметры функций f и f, основанных на аффинных преобразованиях; q_{ϕ} — вектор параметров, описывающих разрыв или границу раздела фаз **D**.

Таким образом, предполагается внесение изменений в формулировку деформаций и функцию преобразования координат

$$\overline{x}' = f(\overline{x}, \overline{q}) \quad \Rightarrow \quad \overline{x}' = f'(\overline{x}, \overline{q}(\overline{x}))$$

являющуюся частью ВКФ.

Область корреляционного анализа делится на две подобласти, как показано на рисунке 10.



Рис. 10 Область корреляционного анализа

Размер апертуры (Ω) определяет точность метода.

Алгоритм протестирован на изображениях спекл-шаблонов (Рис. 11*а*), полученных с помощью разработанного алгоритма генерации тестовых конфигураций на основе генератора случайных чисел.

Полученное изображение (Рис. 11*а*) деформировалось путем растяжения в направлении оси *х* (Рис. 11*6*) в соответствие с выбранной линейной разрывной функцией перемещений *u_x(x)*.



Рис.11 Тестовая конфигурация: а) недеформированное эталонное изображение спекл-шаблона; б) деформированное изображение спекл-шаблона с наличием разрыва на x = 500

На рисунке 12 показаны эталонная функция перемещений *u_x(x)* и функция перемещений, вычисленная с помощью предложенного алгоритма корреляционного анализа изображений. Перемещения в окрестности (*x* = 500) разрыва вычислены корректно и точно.



Рис.12 Сравнение эталонной и вычисленной с помощью предложенного алгоритма зависимостей перемещений (u_x) от координаты (X)

Предложен алгоритм корреляционного анализа спекл-изображений областей поверхности конструкций из структурно-неоднородных материалов с трещинами, который обеспечивает получение более полной и точной информации о деформированном состоянии материала. Показано, что предложенный обеспечивает большую устойчивость и позволяет получать адекватные результаты при наличии разрывов и границ раздела фаз в области корреляционного анализа изображений.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Данилов М.Н., Бардаев П.П. Метод измерения деформаций структурно-неоднородных сред // В сборнике: XII Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики Сборник трудов. В 4-х томах. 2019. С. 1058-1060.
- Данилов М.Н., Бардаев П.П. Метод измерения деформаций структурно-неоднородных сред // В сборнике: Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики -2019. Материалы IX Всероссийской молодежной научной конференции. Под редакцией М.Ю. Орлова. 2020. С. 84-88.
- 3. Sutton M.A., Orteu J.J., Schreier H. Image Correlation for Shape, Motion and Deformation Measurements. Basic Concepts, Theory and Applications / New York: Springer, 2009. 332 p.
- 4. Helm J.D., McNeill S.R., Sutton M.A. Improved three-dimensional image correlation for surface displacement measurement // Optical Engineering. 1996. No. 35(7). P. 1911–1920.

- 5. Адищев В.В., Карпов Е.В., Демешкин А.Г., Карпицкая Ю.Р., Мальцев В.В., Иванов А.И. Применение оптической системы Correlated Solutions Vic 3D для построения диаграмм деформирования бетона // Известия высших учебных заведений. Строительство. 2015. №8 С. 68-81.
- 6. Любутин П.С., Панин С.В., Титков В.В., Еремин А.В., Сундер Р. Развитие метода корреляции цифровых изображений для изучения процессов деформации и разрушения конструкционных материалов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Механика. 2019. № 1. С. 88-109.
- 7. Zhang Y., Lacknera R., Zeimla M., Mang H.A. Strong discontinuity embedded approach with standard SOS formulation: Element formulation, energy-based crack-tracking strategy, and validations // Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. 2015. № 1. C. 1-10.
- 8. Zhang Y., Zhuang X., Cracking elements: A self-propagating Strong Discontinuity embedded Approach for quasi-brittle fracture // Finite Elements in Analysis and Design. 2018. No. 144. P. 84-100.

НОВЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ КИРПИЧ NEW CONSTRUCTION BRICKS

Драцкая А.И.¹, Скворцова А.А.² Dratskaya A.I., Skvortsova A.A.

¹ Россия, МБОУ «Гимназия №5», г. Королёв, Московская обл., dratskayaa@yandex.ru ² Россия, Благотворительный фонд «Образование+», saa2509@mail.ru

В геометрии известна задача о соединении четырёх вершин квадрата самой короткой линией. Эту задачу решил Штейнер. Решение задачи — это линия из пяти отрезков с двумя перекрёстками с углами по 120 градусов. Сети Штейнера применяют для прокладки самых коротких дорог и линий электропередач. В этой статье предлагается применить известное геометрическое решение задачи для создания нового строительного кирпича или блока.

Идея применения ячейки Штейнера в строительстве появилась после решения нескольких практических задач. Ячейка Штейнера — это линия из пяти отрезков, которая самым коротким способом соединяет четыре вершины квадрата. Математические задачи могут быть не только на плоскости, но и в пространстве. А.И.Драцкой удалось найти новое решение обобщённой задачи Штейнера о соединении восьми вершин куба самой короткой линией [1]. Оказалось, что это 13 отрезков. Физические задачи связаны с мыльными плёнками [2]. С них началось исследование. Если кубическую проволочную рамку окунуть в мыльный раствор и вынуть, то сбоку сразу же видна линия Штейнера. Но математические и физические задачи были на время отложены, потому что требуют сложных расчётов. Пока эти расчёты были заменены измерениями, то есть экспериментальными методами. Полученных результатов достаточно, чтобы решить несколько практических задач. Первой практической задачей было создание самой лёгкой арматуры для нового прочного композиционного материала [3]. Мыльные плёнки не только самые лёгкие, но и самые прочные, поэтому нужно повторить форму мыльных плёнок в арматуре композиционного материала. Второй практической задачей стало изучение свойства анизотропии жёскости ячейки Штейнера, потому что она по-разному изгибается в различных направлениях [4]. Третья практическая задача была решена для жилищно-коммунального хозяйства [5]. Было показано, как надо выкапывать канавы для водопроводных труб и электрических проводов, чтобы меньше всего вынимать земли и как можно меньше расходовать материала. Четвёртая практическая задача — это конструкция новой трубы с перегородкой Штейнера, по которой можно перекачать сразу четыре вида жидкости или газа [6]. Эта труба заменяет сразу четыре линии трубопровода и даёт большую экономию в затратах и массе конструкции.

Очередная практическая задача появилась, когда на глаза попался строительный кирпич с отверстиями. Сначала были изучены формы строительных кирпичей и блоков. Например, есть полнотелые кирпичи. Они прочные, но имеют три недостатка: тяжелые, теплопроводные и звукопроницаемые. Для уменьшения этих недостатков другие кирпичи делают пустотелыми. В пустотелых кирпичах почти в два раза уменьшается масса, теплопроводность и звукопроницаемость, но при этом уменьшается прочность. Пустоты в кирпичах и строительных блоках выпоняют разной формы: прямоугольные, квадратные, круглые, овальные. Появилась идея сделать пустоты в кирпиче с перегородкой в форме ячейки Штейнера. Пока это только идея, то есть техническое предложение. Почему ячейка Штейнера выгодня для перегородки в пустотелом кирпиче? Рассуждение проводилось так. Строительный кирпич имеет названия трёх граней, приведённые ниже в порядке уменьшения площади: постель, ложок и тычок. Строительный кирпич со стороны постели — это прямоугольник из двух квадратов. Конечно, можно решить задачу Штейнера для прямоугольника, но это будет только математический результат без практического применения в строительстве. Два квадрата со стороны постели позволяют выполнять строительную вязку кирпичной стены множеством способов. Значит, пустотелось надо делать в квадратном сечении половины кирпича, а не во всём прямоугольнике постели. В строительстве есть пустотелые бетонные блоки с квадратными пустотами. Бетон очень прочный, поэтому часто можно облегчить конструкцию. Такой самый пустотелый кирпич с двумя квадратными пустотами нужен будет потом, как и полнотелый кирпич, для исследования тепловых свойств и для сравнения с предлагаемыми новыми конструкцими. В новом пустотелом кирпиче квадратную полость предлагается усилить перегородкой Штейнера. На первый взгляд, такое решение вполне обосновано тремя причинами. Во-первых, перегородка Штейнера требует меньше всего материала, поэтому в квадратной полости будет больше всего воздуха. Значит, новый пустотелый кирпич будет самым лёгким, с уменьшенной теплопроводностью и меньшей звукопроницаемостью. Во-вторых, в перегородке Штейнера есть два треугольника и две трапеции. Треугольник — это устойчивая фигура, поэтому перегородка Штейнера усилит квадратно-пустотелый кирпич, сделает его более прочным. В-третьих, перегородка Штейнера не нарушит традиционных способов строительной вязки при укладке кирпичей. Три типоразмера нового пустотелого кирпича позволят полностью использовать преимущества облёгчённости, теплоизоляции и звукоизоляции.

На рис.1 показаны три основные типоразмера предлагаемого нового пустотелого кирпича. Первые две заглавные буквы перед габаритными размерами кирпича, указанными в миллиметрах, обозначают ориентацию перегородок двух ячеек Штейнера: В — вдоль длины кирпича, П — поперёк длины кирпича.



Рис. 1 Три основные типоразмера нового пустотелого кирпича

Изучение нового пустотелого кирпича началось с геометрического расчёта. Для этого из площади гранипостели полнотелого кирпича нужно вычесть восемь пустот: четыре площади треугольника и четыре площади трапеции. Площадь постели полнотелого кирпича $S_0 = 250 \cdot 120 = 30000 \ mm^2$. Равнобедренный треугольник полости имеет стороны *a*=70 мм, *b*=40 мм, *c*=40 мм, его полупериметр равен $p = 0, 5(a+b+c) = 75 \ mm$. По формуле Герона вычисляем площадь сечения одной треугольной пустоты

 $S_{1\Delta} = \sqrt{p(p-a)(p-b)(p-c)} = \sqrt{75 \cdot 5 \cdot 35 \cdot 35} = 677,8 \, mm^2$. Равнобокая трапеция полости имеет стороны d=78 мм, e=46 мм, f=46 мм, k= $h=\sqrt{e^2-0,25(d-k)^2}=\sqrt{46^2-0,25\cdot 46^2}=39,8$ mm. *k*=32 MM. высота трапеции равна Средняя линия трапеции равна $L_{cp} = 0,5(d+k) = 55 \ mm$. Площадь сечения одной трапецевидной полости равна $S_{1Trap} = L_{cp}h = 55 \cdot 39, 8 = 2189 \ mm^2$. Вычисляем площадь сечения нового пустотелого кирпича $S = S_0 - 4(S_{1\Delta} + S_{1Trap}) = 30000 - 4(677, 8 + 2189) =$ $= 30000 - 11467 = 18533 \, mm^2$.

Новый пустотелый кирпич легче полнотелого кипича на 38%. Все три новых типоразмера имеют одинаковую массу, потому что полости у них одинаковые, но только повёрнуты по-разному. Расположение полостей подободрано так, чтобы обеспечить строительную вязку кирпичей во время кладки. Во время кладки полости кирпичей располагаются строго одна над другой для уменьшения теплопроводности. Кладка таких кирпичей будет предметом изучения на следующем этапе исследования. Для примера на рис.2 показана однорядовая постельная кладка вприжим. В такой кирпичной перегородке сохраняются вертикальные колонны ячеек Штейнера, что способствует улучшению теплоизоляции и звукоизоляции.



Рис. 2 Однорядовая кирпичная кладка на постель вприжим

Аналогично новыми кирпичами можно выполнять двухрядовую кладку на постель с сохранением вертикальных колонн из перегородок Штейнера. Двухрядовая кирпичная стена показана на рис.3. Вязка при кладке выполняется как в вертикальном направлении в каждом ряду, так и между рядами, то есть на середину кирпича одного ряда приходится стык кирпичей другого ряда. Кирпичных рядов может быть сколько угодно.

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций

Рис.3. Двухрядовая кирпичная кладка на постель вприжим

Для кладки углов и состыковки перегородок со стенами понадобятся кирпичи с различной ориентацией перегородок Штейнера (ВВ, ПП, ВП). Три типоразмера нового кирпича позволят выполнить кладку типовых прямоугольных помещений. Кроме этого, понадобится половина кирпича. Каменщикам часть приходится «половинить» кирпичи. Но треть, четверть и другие доли кирпича с перегородкой Штейнера изготовит нельзя. Для примера на рис.4 показана часть комплексной кладки стены с углом и перегородкой.

Вязка перегородки (тип ВП) и половина



Рис. 4 Комплексная кладка стены из нового кирпича с углом и перегородкой

Исследование теплопроводности и звукоизоляции нового кирпича — это ближайшая задача. Для её решения надо изготовить несколько опытных образцов с различным поворотом перегородок Штейнера в полостях. Для решения этой задачи, для экспериментального изучения нового пустотелого кирпича, нужно было отработать технологию изготовления единичных опытных образцов. Сначала было решено изготовить модели

новых кирпичей из бетона. Для этого была создана специальная форма для заливки раствора бетона. На рис.5 показана отливочная форма и один из опытных образцов нового кипича.



Рис. 5 Технология изготовления модели кирпича из бетона

Внешняя опалубка изготовлена из досок в виде ящика. Стенки ящика соединены друг с другом шурупами, чтобы после затвердевания бетона опалубку можно было разобрать. Изготовление внешней опалубки труда не вызывает, потому что нужно только аккуратно и правильно разметить ровные доски, отпилить заготовки, по очереди приложить их друг к другу, просверлить отверстия и завинтить шурупы. Очень удобно применять электрический шуруповёрт, который позволяет и отверстия сверлить, и шурупы завинчивать. Внутреннюю поверхность деревянного каркаса-ящика надо обложить полиэтиленовой плёнкой, чтобы вода из жидкого раствора бетона не уходила в дерево. Намного сложнее было изготовить внутреннюю опалубку для пустот в виде призм с основаниями из треугольников или трапеций. Были испытаны три варианта создания пустот в новом кирпиче. Первый вариант — вставка деревянных брусков нужной формы. Бруски легко изготовить, но зато очень трудно вынимать из затвердевшего бетона. Особенно сильно происходит прихватывание брусков к бетону в острых углах. Пока против такого прихватывания боролись только одним способом — несколько раз оборачивали бруски полиэтиленом и смазывали слои плёнки солидолом. Второй способ, который показан на рис.4, заключается в изготовлении призм из целлулоида, который не прилипает в застывшему бетону. Листовой материал целлулоида легко изгибается при извлечении из полостей застывшего нового кирпича, но всё равно проблема сильного прихватывания остаётся. Наконец, третий способ оказался пока самым удобным. Он заключается в изготовлении призм для пустот из картона, не обязательно очень твёрдого. Потом картонные призмы окунают в краску. Очень хорошо показала себя для этой технологии латексная краска на водной основе. Покрашенные картонные призмы высыхают сутки, потом устанавливаются в специальную матрицу-держатель на дне деревянного ящика-опалубки. Между призмами и стенками опалубки заливается раствор бетона. Для опытов применялся готовый сыпучий пескобетон марки М500. Сверху призмы и ящик-опалубка закрываются такой же пластиковой матрицей-держателем. Залитая бетоном конструкция оставляется на сутки. Лучше выдежать двое суток или даже четверо, потому что считается, что через 100 часов бетон набирает достаточную прочность. После застывания бетона деревянная опалубка разбирается отвинчиванием шурупов. Матрицы-держатели призм из пластика снимаются. Картонные покрашенные призмы без малейшего труда извлекаются из полостей нового пустотелого кирпича. Недостатком такой технологии является одноразовость применения картонных призм, хотя есть гипотеза, что при других видах покрытия их можно будет применять несколько раз. Во время работы появилась идея сделать призмы из более твёрдого и наиболее дешёвого картона и вообще не извлекать их из полостей нового пустотелого кирпича. Такой вариант кирпича требует отдельного изучения.

Специально нужно изучить толщину перегородки Штейнера в полости кирпича. В опытных кирпичах толщина перегородки равна 15 мм и 10 мм. В инструкции по применению пескобетона марки М500 сказано, что минимальная толщина заливки равна 8 мм. Перегородка внутри кирпича не несёт силовую нагрузку. Основное

сжимающее усилие стены приходится на внешнюю стенку кирпича толщиной 15 мм. Но перегородка не должна разрушиться не только от силовых воздействий, но и от смены температурно-влажностного режима.

Цель работы достигнута. Предложен новый пустотелый строительный кирпич и определены ближайшие задачи для изучения его свойств. С учебно-воспитательной и методической точек зрения под руководством студентки ВУЗа школьницей начато изучение программы Gooole SkatchUp8 для 3D-моделирования. Подготовлена заявка на патент на полезную модель «Пустотелый кирпич с перегородкой Штейнера».

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Драцкая А.И., Скворцова А.А. Новое решение задачи Штейнера для композиционного материала о соединении восьми вершин куба самой короткой линией / 61-я Научная конференция МФТИ с международным участием. - П78 Программа 61-й Всероссийской научной конференции МФТИ. 19-25 ноября 2018 года. Секция прочности летательных аппаратов. - М.: МФТИ, 2018. – 116 с. – С. 59. - ISBN 978-5-7417-0678-7
- Драцкая А.И., Скворцова А.А. Минимальные кубические структуры из стержней и плёнок / Х Всероссийский форум студентов, аспирантов и молодых учёных «Наука и инновации в технических университетах». – Санкт-Петербургский Политехнический университет Петра Великого, 24-29 октября 2016. – Секция «Новые материалы и технологии». – С.47-48. – Электронный ресурс: http://ysc.spbstu.ru/forum2016/Forum2016.pdf
- Драцкая А.И., Якимова Е.И. Модель композиционного материала с лёгкими кубическими силовыми ячейками / Сборник материалов. Третий междисциплинарный молодёжный научный форум с международным участием "Новые материалы 2017" - Москва, Совет молодых учёных Российской академии наук, Координационный совет по делам молодёжи в научной и образовательной сферах при Совете при Президенте Российской Федерации по науке и образованию. - М.: ООО "Буки Веди", 2017. -903 с. – С.560-563. - ISBN 978-5-4465-1638-4. – Электронный ресурс: http://n-materials.ru/wpcontent/uploads/2017/11/Sbornik.pdf
- Драцкая А.И., Скворцова А.А. Анизотропия жёсткости арматуры композиционного материала с ячейками Штейнера / Наука и инновации в технических университетах: Материалы Тринадцатого Всероссийского форума студентов, аспирантов и молодых учёных 23-25 октября 2019 г. - СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. - 169 с. - ББК 30.1 НЗ4. - Секция "Новые материалы и технологии". - С.53-55. - Электронный ресурс: http://www.semicond.ru/siforum2019/Forum2019.pdf
- 5. Драцкая А.И. Я берегу энергию. Деньги в песочнице. (#ВместеЯрче): 27.05.2019. Электронный ресурс (видеородик): https://youtu.be/4yqgpON8RIw.
- Драцкая А.И. Новая экономичная труба с перегоро дкой Штейнера для газопроводов. Научный руководитель Скворцова А.А. / Г12 Гагаринские чтения - 2020. XLVI Международная молодёжная научная конференция. Сборник тезисов докладов. - М.: Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 2020. - 165 с. - Школьная сессия. - С.120-121. - УДК 629.7.01. - ББК 39.53 Г12. - Электронный ресурс: https://gagarin.mai.ru/files/2020/School_2020.pdf -Диплом за второе место в конкурсе.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩАЮЩИХСЯ ТРОСОВЫХ СИСТЕМ THEORETICAL AND EXPERIMENTAL RESEARCH OF ROTATING CABLE SYSTEMS

Екимовская А.А.¹, Лебедев В.В.²

Ekimovskaya A.A., Lebedev V.V.

¹Россия, Благотворительный фонд «Образование+», any_ekimovskaya03@mail.ru ² Россия, МБОУ «Гимназия №5», г. Королёв, Московская обл., Lebedev_v_2010@mail.ru

В настоящее время космическим технологиям и технологиям деятельности в космической среде уделяется повышенное внимание [1, с.462]. Созданные почти полвека назад космические системы и аппараты доказали свою надёжность, но постепенно подходят к пределу своих возможностей. Построение новых космических систем с учётом законов орбитального движения изучено в книгах по механике космического полёта [2,3]. Однако эти книги в основном рассматривают традиционные космические аппараты. В Ракетно-космической корпорации «Энергия» им. С.П.Королёва уже много лет изучают новые принципы построения космических систем, в частности тросовых. В работе В.Г.Осипова и Н.Л. Шошунова содержится исторический анализ развития тросовых космических систем и перспективы их применения [4]. Об актуальности тросовых космических систем для экономики свидетельствуют многочисленные патенты на способы и устройства по этой перспективной тематике [5,6]. В этой исследовательской работе на обсуждение выносится вопрос о принципиально новых тросовых космических системах — вращающихся. В земных условиях тросовая система, как правило, считается не рациональной с позиции строительных конструкций, так как по сути представляет собой откос с повышенной силой реакции, то есть силой натяжения троса, даже при небольшой активной нагрузке. Задача расчёта нагрузки в простейших тросовых системах решается в школьном курсе физики в разделе «Статика» [7]. Расчётные задачи на исследование тросовых систем решают в курсе теоретической механики [8]. Новизной и отличительной особенностью этой работы является изучение вращающихся тросовых систем с целью их дальнейшего применения в практике освоения и использования космического пространства. Даже первые оценочные расчёты показали, что в космосе вращающиеся тросовые системы по нагрузке ведут себя принципиально иначе по сравнению с привычными для нас земными условиями.

Формулировка научно-технической задачи. Идея изучения тросовых космических систем появилась после решения школьной задачи из книги А.П.Рымкевича [7]. Эту же задачу решают студенты ВУЗов в курсе «Теоретическая механика». Она приводится в книге И.В.Мещерского в разных изданиях с не существенными различиями в числовых данных, например: «Уличный фонарь подвешен в точке *В* к середине троса *АВС*, прикреплённого концами к крюкам А и С, находящимися на одной горизонтали. Определить натяжения T₁ и T₂ в частях троса *АВ* и *BC*, если вес фонаря равен 150 H, длина всего троса *ABC* равна 20 м и отклонение точки его подвеса от горизонтали *BD*=0,1 м. Весом троса пренебречь. *Ответ: Т₁= T₂=7*,5 кН». Эта задача решается методами статики. Механическая система представляет собой плоскую систему сходящихся сил. Схождение активной силы и двух векторов сил натяжения троса происходит в узловую точку подвеса груза. Для решения достаточно применить условие равновесия плоской системы сходящихся сил, или, что то же самое, условие равновесия узловой точки. На рис.1 показана расчётная схема для решения задачи и результат. Интересной особенностью этой задачи являются два предельных случая. Во-первых, если угол отклонения нити от горизонтали стремится к нулю, сила натяжения троса становится бесконечно большой величиной, поэтому трос оборвётся. Во-вторых, если угол отклонения троса от горизонтали достигнет максимального значения, то есть станет прямым, то сила натяжения троса, напротив, станет минимальной, равной половине веса подвешенного груза. Эта особенность подтвердила известное в строительстве правило: с позиции нагрузки откос — это очень нерациональная конструкция. Например, в решённой задаче величина активной силы равна 150 Н, а величина пассивных сил, то есть сил натяжения правой и левой частей троса, составила при этом 7500 Н, то есть в 50 раз превысила активную нагрузку на систему.



Рис. 1 Решение задачи и анализ результатов

Решение этой школьной задачи позволило сразу же сформулировать гипотезу: чем меньше угол отклонения нити от ненагруженной конфигурации, тем больше сила натяжения. Задача сразу же стала исследовательской, потому что в случае вращающихся тросовых космических систем всё оказалось наоборот. Для доказательства нерациональности откоса как строительной конструкции в земных условиях была решена ещё одна задача, но теперь уже для расчёта нагрузки стержней в простейшей ферме. Условие, расчётная схема и результаты решения задачи показаны на рис.2.



Рис. 2 Расчетная схема простейшей фермы с откосом

Горизонтальный стержень *AC* и откос *AB* соединены шарнирно друг с другом в точке *A*, а другими концами также шарнирно прикреплены к вертикальной стене в точках *B* и *C*. Откос составляет с горизонтальным стержнем угол α . К узловой точке *A* подвешен груз весом *F=mg*. Требуется определить усилия в стержнях *AC* и *AB* фермы. Эта механическая система тоже приводится к плоской системе сходящихся сил. Силы сходятся в узловой точке *A*. Для решения задачи достаточно применить условие плоской системы сходящихся сил. В результате получаются следующие усилия в стержнях *AB* и *AC* фермы:

$$F_{AB} = rac{F}{\sin lpha}$$
 (растяжение); $F_{AC} = rac{F}{tg lpha}$ (сжатие)

С позиции нагрузки система из стержней с откосом ведёт себя точно так же, как и провисшая от нагрузки нить. При уменьшении угла α наклона откоса усилия в стержнях стремятся к бесконечным значениям. При больших усилиях горизонтальный стержень *AC* разорвётся, а откос *AB* сомнётся, но скорее всего, сначала откос потеряет устойчивость из-за силы сжатия. Второй пример с фермой тоже показал, что откосы с позиции нагрузки в строительных конструкциях не рациональны. Однако при небольших внешних нагрузках такие конфигурации часто применяют на практике. Например, известные всем старинные фонари Санкт-Петербурга часто висят на откосах, потому что масса системы маленькая.

Принципиально другая ситуация наблюдается во вращающихся космических тросовых системах. В работе изучаются именно космические системы, находящиеся на орбите в невесомости, чтобы учитывать только инерционные силы от их вращения. Формулировка задачи для вращающихся тросовых космических систем сводится к определению силы натяжении троса для различных конфигураций.

Симметричная тросовая система из двух одинаковых грузов. Первым примером вращающейся тросовой космической системы являются два груза, соединённые абсолютно гибким невесомым тросом. Схема такой конструкции показана на рис.3.



Рис. З Тросовая вращающаяся система с двумя одинаковыми грузами

Исходными данными для определения силы натяжения троса в такой системе служит набор следующих величин:

m - общая масса системы, то есть одинаковых два груза с массами $\frac{m}{2}$;

R - радиус вращения, то есть общая длина троса равна 2*R*;

w - угловая скорость вращения системы вокруг центра масс *O*.

При вращении грузов вокруг центра масс O системы у каждого будет центростремительное (нормальное) ускорение величиной $a_n = \omega^2 R$, направленное к центру вращения. По второму закону Ньютона это ускорение является следствием силы, действующей на груз, а этой силой может быть только сила натяжения троса, так как других тел в механической системе нет. Следовательно, сила натяжения троса, связывающего два груза, равна $T_2 = \frac{m}{2}a_n = \frac{m\omega^2 R}{2}$. В следующих задачах будет определено напряжение тросов системы, состоящей из большего числа грузов. При этом сначала грузы будут предполагаться одинаковыми, но такими, чтобы общая масса m системы осталась прежней. Радиус вращения R и угловая скорость вращения ω тоже остаются прежними для последующего сравнительного анализа полученных результатов.

Симметричная тросовая система из трёх одинаковых грузов. В такой системе угловая скорость вращения ω и радиус вращения грузов R предполагаются прежними, каждый груз имеет массу $\frac{m}{3}$ и располагается в углах правильного треугольника. Требуется определить силу натяжения каждого из трёх соединительных тросов. Так как система симметричная, то величины сил натяжения трёх тросов будут одинаковыми. Величина каждой силы натяжения обозначена символами T_3 , где индекс обозначает количество вращающихся грузов, или число углов (сторон) правильного многоугольника. Схема симметричной вращающейся тросовой системы с тремя грузами показана на рис.4. Методическая схема решения задачи остаётся прежней, основанной на втором законе Ньютона. Для каждого груза массой $\frac{m}{3}$ величина центростремительного (нормального) ускорения равна $a_n = \omega^2 R$. Это ускорение создаётся двумя одинаковыми проекциями двух одинаковых сил T_3 натяжения тросов, прикреплённых к рассматриваемому грузу. Так как грузы находятся в вершинах правильного треугольника, то в проекции на нормаль второй закон Ньютона записывается в виде уравнения $2T_3 \cos 30^\circ = \frac{m \omega^2 R}{3}$. Из этого

уравнения выражаем величину силы натяжения каждого из трёх соединительных тросов $T_3 = \frac{m\omega^2 R}{3\sqrt{3}}$.


Рис. 4 Симметричная тросовая вращающаяся система с тремя одинаковыми грузами

Сравнение полученного результата с предыдущим случаем показывает, что величина силы натяжения тросов при уменьшении угла их «провисания» уменьшается, а не увеличивается, как это наблюдалось для строительных откосов или растяжек. Такое сравнение определило необходимость дальнейшего изучения этого интересного и важного для практики факта.

Симметричная тросовая система из четырёх одинаковых грузов. В такой системе угловая скорость вращения ω и радиус вращения грузов R предполагаются прежними, каждый груз имеет массу $\frac{m}{4}$ и располагается в углах правильного четырёхугольника, то есть квадрата. Требуется определить силу натяжения каждого из четырёх соединительных тросов. Так как система симметричная, то величины сил натяжения четырёх тросов будут одинаковыми. Величина каждой силы натяжения обозначена символами T_4 , где индекс, как и в предыдущих двух задачах, обозначает количество вращающихся грузов, или число углов (сторон) правильного многоугольника. Схема симметричной вращающейся тросовой системы с четырьмя грузами показана на рис.5.



Рис. 5 Симметричная тросовая вращающаяся система с четырьмя грузами

Методическая схема решения задачи остаётся прежней, основанной на втором законе Ньютона. Для каждого груза массой $\frac{m}{4}$ величина центростремительного (нормального) ускорения равна $a_n = \omega^2 R$. Это ускорение создаётся двумя одинаковыми проекциями двух одинаковых сил T_4 натяжения тросов, прикреплённых к рассматриваемому грузу. Так как грузы находятся в вершинах правильного треугольника, то в проекции на нормаль второй закон Ньютона записывается в виде уравнения $2T_4 \cos 45^\circ = \frac{m\omega^2 R}{4}$. Из этого уравнения выражаем величину силы натяжения каждого из четырёх тросов $T_4 = \frac{m\omega^2 R}{4\sqrt{2}}$. Сравнение полученного результата с предыдущим случаем показывает, что величина силы натяжения тросов при уменьшении угла их «провисания» стала ещё меньше.

Симметричная тросовая система из произвольного количества *п* одинаковых грузов. В такой системе угловая скорость вращения ω и радиус вращения грузов *R* предполагаются прежними, каждый груз имеет массу т. и располагается в углах правильного *п*-угольника. Требуется определить силу натяжения каждого из *n* соединительных тросов. Так как система симметричная, то величины сил натяжения всех *n* тросов будут одинаковыми. Величина каждой силы натяжения обозначена символами *T_n*, где индекс, как и в предыдущих трёх задачах, обозначает количество вращающихся грузов, или число углов (сторон) правильного многоугольника. Схема симметричной вращающейся тросовой системы с четырьмя грузами показана на рис.6.



Рис. 6 Симметричная вращающаяся система с произвольным количеством грузов

Методическая схема решения задачи остаётся прежней, основанной на втором законе Ньютона. Для каждого груза массой $\frac{m}{n}$ величина центростремительного (нормального) ускорения равна $a_n = \omega^2 R$. Это ускорение создаётся двумя одинаковыми проекциями двух одинаковых сил T_n натяжения тросов, прикреплённых к рассматриваемому грузу. Так как грузы находятся в вершинах правильного треугольника, то в проекции на нормаль второй закон Ньютона записывается в виде уравнения $2T_n \cos \frac{(n-2)90^0}{n} = \frac{m \omega^2 R}{n}$. Из этого уравнения выражаем величину силы натяжения каждого из n соединительных тросов $T_n = \frac{m \omega^2 R}{2n \cos \frac{(n-2)90^0}{n}}$. С увеличением количества n грузов, то есть числа углов и сторон правильного n

угольника, величина каждой из одинаковых сил натяжения одинаковых тросов уменьшается. После такого индукционного метода исследования закономерности уменьшения силы натяжения тросов появилась задача обобщения полученных результатов. Сначала была сформулирована первая обобщающая задача: определить силу натяжения тросов во вращающейся системе при бесконечном увеличении количества *п* грузов. Эта задача была решена двумя способами.

Математический предельный переход к вращающейся тяжёлой абсолютно гибкой нити. При бесконечном увеличении количества *п* грузов во вращающейся симметрической тросовой системе фактически получается вращающаяся тяжёлая абсолютно гибкая нить, или цепочка. Гипотеза об абсолютной гибкости нити предполагает, что сила натяжения передаётся без изменения по величине в каждую точку такой нити. Величину силы натяжения тяжёлой вращающейся абсолютно гибкой нити можно определить, если выполнить предельный переход в конечном результате-формуле из предыдущей задачи, то есть вычислить предел Tсилы натяжения при $n \to \infty$. Иллюстрация к расчётной схеме такой задачи не требуется, потому что достаточно применить правила вычисления пределов числовых последовательностей. Единственной особенностью и обязательным требованием является переход от градусной меры углов к радианной. С учётом такого перехода определяется искомый предел натяжения вращающейся тяжёлой абсолютно гибкой сила нити:

$$T = \lim_{n \to +\infty} T_n = \lim_{n \to +\infty} \frac{m \,\omega^2 R}{2n \cdot \cos \frac{(n-2)\pi}{2n}} = \lim_{n \to +\infty} \frac{m \,\omega^2 R}{2n \cdot \cos \left(1 - \frac{2}{n}\right) \frac{\pi}{2}} =$$

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций

$$= \lim_{n \to +\infty} \frac{m\,\omega^2 R}{2n \cdot \cos\left(\frac{\pi}{2} - \frac{\pi}{n}\right)} = \lim_{n \to +\infty} \frac{m\,\omega^2 R}{2n \cdot \sin\left(\frac{\pi}{n}\right)} = \lim_{n \to +\infty} \frac{m\,\omega^2 R\,n}{2n \cdot \pi} = \frac{m\,\omega^2 R}{2\pi}$$

Конечный результат имеет следующий вид: $T_{\infty} = T = \frac{m \, \omega^2 R}{2 \, \pi}$.

Механический метод решения задачи о силе натяжения вращающейся тяжёлой абсолютно гибкой нити. На рис.7 представлена схема решения задачи о силе натяжения тяжёлой вращающейся абсолютно гибкой цепочки.

Второй способ решения (физический)



Рис. 7 Механический метод решения задачи о вращающейся цепочке

Методика решения этой задачи следующая. Из тяжёлой вращающейся абсолютно гибкой нити мысленно вырезается бесконечно малая дуга, соответствующая центральному углу 2α . Ось координат выбирается вращающейся вместе с нитью, то есть жёстко связанной с ней и проходящей через середину изучаемой дуги. Общая масса нити равна *m*, то есть такая же, как во всех предыдущих изученных системах с вращающимися грузами, связанными тросами. Общая масса *т*ини равномерно распределена по всей окружности, то есть по центральному углу 2π . Тогда выделенная малая дуга нити с центральным углом 2lpha имеет массу $dm = \frac{2\alpha}{2\pi}m = \frac{\alpha}{\pi}m$. Так как из вращающегося кольца была вырезана дуга, то на концы этой дуги действует сила натяжения нити. Эта сила одинакова по величине *Т* во всех точках кольца, но направлена всюду по-разному, по касательной к окружности. Векторы сил, действующих на верхний и нижний концы дуги со стороны исключённой из рассмотрения остальной части кольца наклонены на чертеже к вертикали пол углом α . При этом оба вектора силы натяжения действуют влево, то есть в сторону исключённой из рассмотрения части кольца. Следовательно, на малую дугу массой dm действует результирующая сила, равная $2T\sin \alpha$. Эта результирующая сила направлена к центру вращения О кольца. По второму закону Ньютона эта сила приводит к появлению центростремительного (нормального) ускорения $a_n = \omega^2 R$. Получаем уравнение движения малой дуги кольца в проекциях на горизонтальную (на чертеже) ось, направленную к центру О вращения кольца, в виде: $2T\sin\alpha = dm \cdot a_n$, или $2T\sin\alpha = \frac{\alpha m}{\pi}\omega^2 R$. Из этого уравнения выражаем силу натяжения нити:

 $T = \frac{\alpha m \omega^2 R}{2\pi \sin \alpha}$. Для дальнейших преобразований надо учесть, что угол α - это бесконечно малая величина, то есть $\alpha \to 0$. При таком условии можно воспользоваться первым замечательным пределом, или эквивалентностью бесконечно малых величин: $\sin \alpha \prod_{\alpha \to 0} \alpha$; $\lim_{\alpha \to 0} \frac{\sin \alpha}{\alpha} = 1$. С учётом этого свойства вычисляем предел:

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций

$$\lim_{\alpha \to 0} T = \lim_{\alpha \to 0} \left(\frac{\alpha}{\sin \alpha} \frac{m \cdot \omega^2 R}{2\pi} \right) = \frac{m \cdot \omega^2 R}{2\pi}.$$

Для силы натяжения тяжёлой вращающейся абсолютно гибкой нити получена та же самая формула, что и при первом способе решения задачи, выполненном математическим предельным переходом. Совпадение результата решения одной и той же задачи, выполненного двумя различными способами, доказывает правильность выполненных математических преобразований. В итоге получили уже известную формулу для силы

натяжения тяжёлой абсолютно гибкой вращающейся нити: $T = \frac{\alpha \, m \, \omega^2 R}{2\pi \sin \alpha}$.

Сравнительный анализ нагрузки тросовых систем. Первая часть исследовательской работы была посвящена анализу нагрузки различных вариантов вращающихся симметрических тросовых систем с различным количеством грузов, о двух до бесконечности, то есть до распределённой массы системы. В табл.1 обобщены полученные результаты для сил натяжения соединительных тросов.

Число	Угол между смежными	Угол откоса	Относительная нагрузка в долях
грузов	сторонами	180^{0}	$0,5m\omega^2 R$
n	многоугольника	$\alpha =$	
	$(n-2)180^{\circ}$	11	
	$\varphi = \frac{1}{2}$		
2	0 ⁰	000	1
Z	0	70	1
2	(0)	(0)	$\frac{1}{2} \approx 0.385$
3	60°	60°	1,5√3
			1 0.254
4	90°	45°	$\frac{1}{2\sqrt{2}} \approx 0,354$
	1000	2(0	
5	108°	30°	≈ 0,340
-			
			$\frac{1}{2} \sim 0.333$
6	120º	30 ⁰	$\frac{1}{3} \approx 0,355$
			10 218
∞	180º	0 ⁰	$\pi \approx 0.318$

Таблица 1. Уменьшение относительной нагрузки при распределении вращающихся масс

Нагрузка на соединительные тросы уменьшается при увеличении количества грузов во вращающейся системе. Самая большая сила натяжения будет в системе из двух вращающихся грузов, поэтому другие тросовые системы сравнивались с указанной. Например, если силу натяжения троса во вращающейся системе с двумя грузами принять за 1, то в системе с тремя грузами сила натяжения тросов уменьшится и составит приблизительно 38,5% от первоначальной конфигурации. Но затем с увеличением количества грузов уменьшение нагрузки происходит не очень быстро. При шести вращающихся грузах сила натяжения каждого из шести тросов уменьшится ровно в три раза по сравнению с системой из двух грузов. Самая маленькая сила натяжения троса, приблизительно 31,8% от исходного варианта, будут при бесконечном количестве грузов, то есть при равномерно распределённой массе во вращающемся тяжёлом тросе.

Первым важным результатом результатом этой части исследовательской работы стало доказательство факта уменьшения силы натяжения тросов при уменьшении угла откоса, приведённого в третьем столбце табл.1. Действительно, при увеличении количества грузов два соседних троса «распрямляются, уменьшая угол «провисания» между смежными сторонами многоугольника, если пользоваться аналогией с откосами в

строительных конструкциях. В земных условиях наблюдается противоположная закономерность, то есть увеличение нагрузки на откос с уменьшением установочного угла.

Второй важный результат этой части исследования заключается в количественной оценке сил натяжения тросов в симметрической вращающейся конфигурации. Переход даже к трём грузам в системе существенно, более чем на 60%, уменьшает растягивающую нагрузку на тросы. Шесть грузов снизят силу растяжения тросов ровно в три раза. Далее увеличивать количество вращающихся грузов с позиции уменьшения силы натяжения тросов вряд ли целесообразно, потому что наблюдается быстрое приближение к пределу, то есть к самой маленькой силе натяжения троса в случае равномерно распределённой массы. Этот предел равен приблизительно 31,8% по сравнению с исходным эталонным вариантом системы из двух вращающихся грузов.

Третий важный результат заключается в содержательной формулировке задачи для исследования несимметричных геометрических тросовых систем с различными грузами. Этому вопросу посвящена следующая часть научно-исследовательской работы.

Практическое исследование треугольной системы из трёх вращающихся грузов было проведено с целью обоснования устойчивости конфигурации. Треугольник — устойчивая фигура, но для четырёх и более грузов требуется проведение специальных экспериментов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Меньшиков В.А., Перминов А.Н., Урлич Ю.М. Глобальные проблемы человечества и космос. М.: «Изд.МАКД», 2010. 570 с.
- 2. Акимов А., Гриценко А., Степанов А., Чазов В. Особенности построения и эксплуатации орбитальных группировок систем спутниковой связи / Спутниковая связь и вещание, 2016. С.72-87.
- 3. Дубошин Г.Н. Справочное руководство по небесной механике и астродинамике. М.: Наука. Глав. ред. физ.-мат. лит., 1976 864 с.
- 4. Осипов В.Г., Шошунов Н.Л. Космические тросовые системы: история и перспективы / Земля и Вселенная. Космонавтика. Ракетно-космическая корпорация «Энергия» им. С.П.Королёва. №4, 1998.
- 5. Способ транспортировки межорбитальных грузов. Патент (RU) 2404091. Приоритет 23.06.2009 г. Публ. 20.11.2010 г. Авторы Малышев Г.В. (RU), Егоров Ю.Г. (RU), Кульков В.М. (RU).
- Способ развёртывания космической тросовой системы при доставке спускаемого аппарата с орбитальной станции на Землю: Патент (RU) 2014109512. — Приоритет 12.03.2014 г. — Публ. 20.09.2015 г. Авторы Щербаков В.И. (RU), Софьин А.П. (RU).
- 7. Рымкевич А.П. Физика. 10-11 классы. Задачник. Учебное пособие. М.: Дрофа, 2020. 188 с. ISBN 978-5-358-23138-2
- 8. Мещерский И.В. Сборник задач по теоретической механике. М.: Наука, Гл. ред. физ-мат. лит., 1981. 480 с.

ФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ НОВОГО ХРОМО НИКЕЛЕВОГО СПЛАВА, МИКРО ЛЕГИРОВАННОГО ЛАНТАНОМ

PHOTOMETRIC ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF A NEW CHROMIUM-NICKEL ALLOY MICRO-DOPED WITH LANTHANUM

Ермишкин В.А., Михайлов Д.Л., Минина Н.А., Кулагин С.П. Ermishkin V. A., Michailov D.L., Minina N.A., Kulagin S.P. Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, minina 1951@rambler.ru

Цель настоящей работы состояла в сравнении влияния деформации на распределение основных легирующих элементов сплавов системы Ni-Cr-Mo с дополнительнод легирующей добавкой лантана (новым импортозамещаемых, разработанных в ИМЕТ РАН сплав) и сплава G-35 (США). Сплав G-35 содержит бор в количестве 0,02 ат %, второй содержит лантан в таком же количестве. Образцы деформировались изгибом по трех-точечной схеме. Предварительно сплавы исследовались методом фотометрического анализа структурных изображений (ФАСИ). Обнаружено, что перераспределение элементов влияет на свойства исследуемых сплавов. Исследования показали, что бор распределяется преимущественно в виде локальных равноосных, округлых выделений в телах зерен, в виде тонких выделений по границам зерен, также не исключено присоединение в твердом растворе Ni-Cr-Mo. Лантан распределяется в твердом растворе Ni-Cr-Mo и по границам зерен. Влияние деформации на перераспределение легированных элементов в сплавах оценивалось до данным измерения поверхностной концентрации легированных элементов. Проведенные исследования позволили оценить перераспределение компонентов сплавов при деформировании. Результаты проведенной работы показывают преимущества сплава, легированного лантаном.

Работа выполнялась по государственным заданиям № 075-00746-19-00 и 075-00947-20-00, а также при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 17-08-00098а).

ПОВЫШЕНИЕ КОНТАКТНОЙ ВЫНОСЛИВОСТИ ЦЕМЕНТОВАННЫХ И АЗОТИРОВАННЫХ ЗУБЧАТЫХ КОЛЕС THE INCREASE OF THE CONTACT ENDURANCE OF CEMENTED AND NITRIDED GEARS

Жаворонкова Е. К¹., Зинкович К.Ю. Zhavoronkova E. K¹., Zinkovich K. Y. ¹Россия, Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, EKZhavoronkova@qmail.com

Процесс вакуумной цементации находит все более широкое применение, особенно в серийном производстве. Вакуумная цементация имеет ряд преимуществ по отношению к обычной цементации.

Вакуумную цементацию осуществляли в ацетилене при температуре

940 ° в течение 5 часов по циклическому режиму. Режим подачи ацетилена предусматривал две группы циклов с различным соотношением стадий активного насыщения и диффузионного выравнивания, выбранным в соответствии с рекомендациями.

Процесс азотирование в тлеющем разряде проводят на окончательно обработанных деталей, которое осуществляли при температуре 500 ° в атмосфере 95% N2 + 5% H2. Ионное азотирование проводится в две стадии: очистка поверхности катодными распылением и само азотирование. Первая стадия обеспечивает

активацию поверхности и разрушение оксидных пленок, а во второй нагрев поверхности до температуры диффузии и насыщение ее азотом.

Для обеспечения высокого предела контактной выносливости при выполнении работы разработан режим подачи ацетилена при цементации, включающий две группы циклов. Первая группа циклов обеспечивает активное насыщение поверхности углеродом, вторая группа — диффузионное перераспределение концентрации углерода и активное насыщение приповерхностной зоны слоя.

Целью этой работы является анализ контактной выносливости при вакуумной цементации и ионном азотировании металлов ВКС-7 и ВКС-10. Для этого было проведен ряд испытаний на разрушение.

В таблице 1 приведен химический состав сталей ВКС-10 и ВКС-7

BKC-7	C	Cr	Ni	Mn	W	Si	V	Nb	AI	S	Р
	0,14-	1,8-	2,7-	0,4-	0,2-	0,17-	0,1-	0,1-	0,02-	He	He
	0,18	2,2	3	0,6	0,3	0,37	0,2	0,2	0,07	Более	Более
										0,015	0,025
BKC-10	0,1-	3-	2,7-	1,9-	0,3-	0,2-	0,17-	0,05-	He	He	He
	0,15	3,4	3	2,3	0,6	0,5	0,37	0,15	более 0,04	более	более
										0,015	0,015

Таблица 1. Химический состав сталей ВКС-10, ВКС -7

Ниже на рисунках 1 и 2 представлены предлагаемые схемы химико-термической обработки для исследуемых сталей.



Рис 1. Вакуумная цементация

Рис 2. Азотирование

На рис 3. представлены графики с числом циклов до разрушения детали при заданных напряжениях.



Рис 3. а)количество циклов до разрушения при нагрузке 940 Мпа

б)количество циклов до разрушения при нагрузке 980 Мпа

Заключение. Были рассмотрены различные методы XTO и оценена их эффективность при различных эксплуатационных напряжениях. Выбраны оптимальные методы XTO и рабочие напряжения для проведения испытания на контактную выносливость.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Рыжов Н.М., Смирнов А.Е., Фахуртдинов Р.С. Управление насыщенностью углеродом диффузионного слоя при вакуумной цементации теплостойких сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 2004. № 8. С. 22-27.
- 2. Рыжов Н.М., Смирнов А.Е., Фахуртдинов Р.С., Мулякаев Л.М., Громов В.И. Особенности вакуумной цементации теплостойкой стали в ацетилене // Металловедение и термическая обработка металлов. 2004. № 6. С. 10-15.
- 3. Семенов М.Ю., Смирнов А.Е., Рыжова М.Ю. Расчет концентрационных кривых углерода при вакуумной цементации сталей // Металловедение и термическая обработка металлов. 2013. № 1. С. 38-42.
- 4. Смирнов А.Е. , Мохова А.С. , Семёнов М.Ю. , Куксенова Л.И., Фаухртдинов Р.С.
- 5. Проблемы машиностроения и надёжности машин №4, 2017.

¹Н ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ЦЕНТРОВ В ИЗОБУТИЛАЛЮМОКСАНАХ PROBE MOLECULE NMR SPECTROSCOPY OF ACID ALUMINIUM SITES IN ISOBUTYLALUMOXANES

Жарков И.В., Бравая Н.М., Файнгольд Е.Е., Саратовских С.Л., Панин А.Н., Бабкина О.Н., Черняк А.В. Zharkov I.V., Bravaya N.M., Faingold E.E., Saratovskih S.L., Panin A.N., Babkina O.N., Chernyak A.V. Россия, Институт Проблем Химической Физики РАН, igor.zharkov@phystech.edu

Металлоценовые каталитические системы применяются в промышленном производстве для получения ряда ценных полиолефиновых материалов, таких как линейный полиэтилен низкой плотности, сополимеры этилена с α- и циклическими олефинами. В современном высокоэффективном металлоценовом катализе полимеризации олефинов традиционным активатором является полиметилалюмоксан (MAO). Роль активатора в металлоценовой системе заключается, главным образом, в образовании активного катионного центра с координационной вакансией при переходном металле, по которой происходит внедрение мономера и последующий рост полимерной цепи. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования MAO привели к пониманию наиболее общих его свойств, но природа и строение активных центров остаются на дискуссионном уровне. Основными недостатками MAO являются необходимость использовать большие мольные избытки к металлоценовому комплексу (AI/переходный металл ~ 10³-10⁴) при высокой стоимости этого реагента, а также потеря активирующих свойств при хранении.

Нами показано, что изобутилалюмоксаны (ИБАО), получаемые гидролизом триизобутилалюминия являются эффективными активаторами металлоценовых каталитических систем, способными активировать металлоценовые катализаторы при мольном отношении AI/переходный металл ~ 10² [1]. При этом, активирующая способность ИБАО существенно различаются в зависимости от условий гидролиза. ИБАО, как и МАО, представляют собой смеси олигомеров неизвестно строения. Активирующие свойства предположительно определяются наличием в структурах стерически доступных атомов алюминия с высокой Льюисовой кислотностью. Интересной задачей является косвенная характеристика кислотных центров алюмоксанов. Одним

из подходов является спектрометрическое исследование реакции комплексообразования алюмоксанов с Льюисовыми основаниями [3].

В данной работе приводятся результаты зондирования синтезированных изобутилалюмоксанов тетрогидрофураном (ТГФ), и оценки Льисовой кислотности с помощью ¹Н ЯМР спектроскопии.

Для калибровки метода было изучено комплексообразование ТГФ со стерически затрудненными арилоксидами изобутилалюминия. Эти вещества получают по реакции триизобутилалюминия с фенолами, содержащими трет-бутильные группы в орто-положени. Нами было показано, что такие арилоксиды являются эффективными активаторами металлоценовых катализаторов [2]. При этом они представляют собой индивидуальные, однозначно охарактеризованные соединения, что делает их удобным объектом для предварительной отработки методики. По эмпирической формуле [4] для арилоксидов определена электроотрицательность атома алюминия χ_{AI} , которая принимается за метрику Льюисовой кислотности алюминиевого центра. Наблюдение за изменением ¹Н ЯМР сигналов ТГФ при образовании комплекса с тем или иным арилоксидом показало линейную зависимость внутреннего химического сдвига в ТГФ ($\Delta_{THF} = \delta_{OCH2} - \delta_{CH2}$) от χ_{AI} в арилоксиде. Это позволило построить калибровочную прямую (Рисунок 1), по которой, можно судить об электроотрицательности алюминия в алюминийорганическом соединении на основе сигнала ТГФ в комплексе с этим соединением. Точки на графике соответствуют пяти индивидуальным соединениям, для которых было изучено комплексообразование с ТГФ.



Рис. 1 Зависимость сигналов ТГФ в комплексе с арилоксидами изобутилалюминия (АОС) от электроотрицательности χ_{AI}

Основным этапом было исследование комплексообразования ТГФ с изобутилалюмоксанами. В качестве исследуемых образцов использованы пять типов ИБАО, их синтез и активирующая способность по отношению к металлоценовому комплексу описаны в статье [2]. Для установления концентрации алюминиевых центров, способных связывать ТГФ, применялась следующая методика. Суть её заключается в проведении реакции комплексообразования алюмоксана с ТГФ в условиях избытка эфира, удалении непрореагировавшего избыточного ТГФ вакууммированием и последующим определением содержания ТГФ, связанного в комплексы с алюмоксаном по спектрам ¹Н ЯМР. Среди различных образцов ИБАО, наибольшая доля связанных атомов алюминия была 0.81 от всего алюминия в алюмоксане, наименьшая - 0.37.

¹Н ЯМР сигнал ТГФ, связанного с алюмоксановым субстратом представляет собой широкую полосу, что свидетельствует о присутствии целого ряда различных по Льюисовой кислотности алюминиевых центров в

алюмоксанах. Определение χ_{AI} по отклику ТГФ на исследуемое соединение требует соотнесения отдельных пар CH₂ и OCH₂ сигналов. Наблюдаемые на спектре полосы представляют собой наложение множества близких сигналов, соответствующих молекулам ТГФ, связанных с различными алюминиевыми центрами, поэтому для интерпретации спектров была применена техника COSY - эксперимента. Используя калибровочную прямую (Рисунок 1) зависимости χ_{AI} от химсдвига Δ_{THF} к спектрам комплексов изобутилалюмоксанов с ТГФ, были получены диапазоны распределения χ_{AI} для различных алюмоксанов. Обнаружено, что более эффективный в качестве активатора металлоценового катализатора алюмоксан имеет более широкое распределение χ_{AI} . На основании этого сделано предположение, что каталитическое действие алюмоксана обусловлено наличием в структурах небольшого количества атомов алюминия с высокой Льюисовой кислотностью, находящихся на краю распределения по χ_{AI} . Численно χ_{AI} таких атомов близка к χ_{AI} в дизамещенном арилоксиде (2,6-di^IBuArO)₂Al^IBu.

Работа выполнена по государственному заданию Минобрнауки РФ, № гос. регистрации АААА-А19-119041090087-4, в рамках тем. карты № 0089-2019-0008.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Бравая Н. М., Файнгольд Е. Е., Бабкина О. Н., Саратовских С. Л., Панин А. Н., Жарков И. В., Фушман Э. А., Синтез изобутилалюмоксанов гидролизом триизобутилалюминия и их использование в качестве активаторов диметилированных цирконоценов в полимеризации пропилена //Известия Академии наук. Серия химическая, 2013, том2, с.558-565
- 2. Faingold E.E., Bravaya N.M., Panin A.N., Babkina O.N., Saratovskikh S.L., Privalov V.I., Isobutylaluminum aryloxides as metallocene activators in Homo- and copolymerization of olefins // Journal of Applied Polymer Science 2016, том 133,№ 14,С.43276
- 3. Velthoen M., Munoz-Murillo A., Bouhmadi A., Cecius M., Diefenbach S., Weckhuysen B., The Multifaceted Role of Methylaluminoxane in Metallocene-Based Olefin Polymerization Catalysis //Macromolecules, 2018, №51, C.343–355
- 4. Takeshita T, Frankle W.E., The electronegativities of aluminum in ethyl and isobutyl aluminums and their complexes by nmr //Tetrahedron Letters, 1968, том 9,№56 С.5913-5918

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ ПЛАСТИЧЕСКИХ ДЕФОРМАЦИЙ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ ДИССИПАТИВНЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ УСТАЛОСТИ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ METHOD FOR STUDYING THE KINETICS OF PLASTIC DEFORMATIONS AND RELATED DISSIPATIVE PROCESSES DURING FATIGUE OF STRUCTURAL MATERIALS

Захарченко К.В.^{1,2}, Кайгородцева А.А.^{1,3}, Капустин В.И.^{1,2}, Шутов А.В.^{1,3}

Zakharchenko K.V., Kaygorodtseva A.A., Kapustin V.I., Shutov A.V.

¹ Россия, Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, zaharchenkok@mail.ru

² Россия, Новосибирский государственный технический университет

³ Россия, Новосибирский государственный университет

Обеспечение эксплуатационного ресурса опасных производственных объектов (резервуары для хранения нефтепродуктов, газопроводы и др.), используемых на территориях Арктики и Крайнего Севера, является одной из важнейших научно-технических задач. При строительстве указанных объектов актвино применяются стали марок 09Г2С, Ст3 [1]; для повышения их безопасности разрабатываются новые методы количественной оценки накопления усталостного повреждения металлоконструкций.

В настоящей работе в качестве объекта исследования выбрана доступная малоуглеродистая низколегированная сталь Ст3. Обсуждается метод исследования кинетики необратимых процессов при малоцикловой усталости, приводятся экспериментальные данные, пригодные для создания и калибровки конститутивных моделей.

Так как каждый цикл деформирования вносит свой вклад в энергетический баланс исследуемого объема материала, он оказывает влияние на диссипативные процессы, сопровождаемые необратимыми деформацями и ростом температуры образца. Указанные эффекты делают возможным обнаружение диссипативных процессов уже на ранних стадиях деформационными и термографическими методами [2, 3]. Методы, основанные на изучении диссипативного разогрева материала, в настоящее время активно применяются в исследованиях, связанных с изучением зарождения и развития усталостных трещин, а также для исследования закономерностей преобразования энергии при периодическом деформировании [4].

В работе анализируются характеристики деформированного состояния образца, выделяются обратимая и необратимая части полных деформаций, термоупругая и диссипативная составляющие термодинамической температуры, представлены результаты исследования кинетики динамического и статического касательных модулей упругости в процессе малоцикловой усталости при блочном нагружении [5] и при постоянной нагрузке.

На рисунке 1а представлена программа блочного нагружения, 16 - программа, имеющая участок идентичный блоку, который используется для выхода на режим с постоянными характеристиками цикла нагружения, при испытании образцов на циклическую долговечность.



Рис. 1 Программа нагружения.

На рисунках 2а, 26 представлено сопоставление зависимостей температуры диссипативного разогрева ($\Delta \mathbf{T}_{m}$), динамического (\mathbf{E}_{d}) и статического (E) модулей упругости от амплитуды напряжения (σ_{a}) соответственно при первом (кривая 1), втором (кривая 2) и пятом (кривая 3) нагружении; нагружение проводится блоком, изображённом на рис. 1 а.

$$\mathbf{E}_{d} = \frac{2\sigma_{a}}{\ln(1+2\varepsilon_{xa})} \tag{1}$$

$$\mathbf{E} = \frac{\sigma_m}{\ln(1 + \varepsilon_{\rm xm})} \tag{2}$$

Здесь: $\varepsilon_{\rm xm} = \frac{\varepsilon_{\rm xmax} + \varepsilon_{\rm xmin}}{2}$, $\varepsilon_{\rm xa} = \frac{\varepsilon_{\rm xmax} - \varepsilon_{\rm xmin}}{2}$ – средние и амплитудные значения полной продольной деформации, $\varepsilon_{\rm xmax}$, $\varepsilon_{\rm xmin}$ экстремальные значения продольных деформаций.



Рис. 2 Эволюции диссипативной температуры, динамического а) и статического б) касательных модулей упругости образца при блочном нагружении.

Из рисунка 2 видно, что при повторных нагружениях образцов блоками 2....5 активизация раззогрева и необратимых процессов деформирования начинаются при меньших напряжениях, чем при первом блоке, что может свидетельствовать об активных микроструктурных изменениях при напряжениях, заметно ниже технического предела текучести и с накоплением изменений микроструктуры.

На рисунке За, Зб представлено сопоставление зависимостей температуры диссипативного разогрева (ΔT_m), динамических модулей упругости (E_{d1} и E_{d2}) и статического модуля упругости (E) от времени (t) соответственно, при нагружении образца на участке программы (рис. 1 б), где циклическая нагрузка постоянна.

$$\mathbf{E}_{d1} = \frac{2\sigma_a / (1 - \mu \cdot \varepsilon_{xm})^2}{\ln(1 + 2\varepsilon_{xa})}$$
(3)

$$\mathbf{E}_{d2} = \frac{2\sigma_a/(1-\varepsilon_{ym})^2}{\ln(1+2\varepsilon_{xa})}$$
(4)

Здесь: ϵ_{ym} средние значение полной поперечной деформации; μ = 1,6 - коэффициент поперечных деформаций.



Рис. З Эволюции диссипативной температуры, динамического а) и статического б) касательных модулей упругости при постоянной циклической нагрузке.

На рисунке За, красными и черными точками обозначены номинальный и действительный модули (коэффициент поперечных деформаций близок к 0,5); синие точки - гипотетичесое поведение материала с "фазовыми превращениями" (коэффициент поперечных деформаций 1,6, объем уменьшается). Кинетика диссипативного разогрева от времени при постоянном уровне напряжений представляет собою монотонно растущую зависимость, что, как и при блочном нагружении, может быть связано с накоплением микроструктурных изменений в материале.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 19-19-00126.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Большаков А.М., Андреев Я.М., Локальный способ нагружения в объекте контроля при акустикоэмиссионном методе диагностирования//Дефектоскопия, 2016, № 4, С. 26-30.
- Мишакин В.В., Клюшников В.А., Гончар А.В., Связь энергии деформации с коэффициентом пуассона при циклическом нагружении аустенитной стали // Журнал технической физики, 2015, том 85, N5, C. 32–36.

- 3. Капустин В.И., Гилета В.П., Терешин Е.А., Об определении пределов упругости по диссипативному разогреву материалов//ПМТФ, 2010, том 51, С. 112–117.
- 4. Diaz F.A., Patterson E.A., Tomlinson R.A., Yates J.R. FFEMS. 2004, v. 27, P. 571–583.
- Zakharchenko K.V., Kapustin V.I., Shutov A.V., On the analysis of energy dissipation and ratcheting during cyclic deformation of the titanium alloy VT6 (TI-6AL-4V)// Journal of Physics: Conference Series, 2020, v. 1431, P. 012025.

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА В КРИСТАЛЛАХ СЕМЕЙСТВА БИФТАЛАТОВ INVESTIGATION OF CHARGE TRANSFER DYNAMICS IN BIFTHALATE CRYSTALS

Ибрагимов Э.С.^{1,2}, Петренко А.А.^{2,3}, Куликов А.Г.^{2,3}, Ильин А.С.¹, Писаревский Ю.В.^{2,3}, Благов А.Е.^{2,3} Ibragimov E.S., Petrenko A.A., Kulikov A.G., II'in A.S., PisarevskyYU.V., Blagov A.E. ¹ Россия, МГУ имени М.В. Ломоносова, ibragimov.es18@physics.msu.ru

² Россия, ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, ontonic@gmail.com

³ Россия, НИЦ «Курчатовский институт», diacon0301@gmail.com

Исследование процесса зарядопереноса в кристаллах с ионной проводимостью актуально для разработки различных элементов микроэлектроники, в частности компьютерной памяти [1]. Особый интерес представляют органические кристаллы, такие как бифталат калия (С₈H₅KO₄) и бифталат рубидия (С₈H₅R_BO₄), имеющие перспективы использования в системах лазерной модуляции и в качестве элементов адаптивной и акустической оптики.

Исследования кристаллов электрофизическими методами показали, что проводимость бифталата калия (2,4·10⁻⁶ См/м) почти в 5 раз выше проводимости бифталата рубидия (5·10⁻⁷ См/м) вдоль кристаллографического направления [001], что объясняется высокой мобильностью калия за счет слабых ионных связей в кристаллической решетке. Измеренные кинетики проводимости аппроксимируются суммой двух экспоненциальных функций с характерными временами ~10 с и ~200 с, что указывает на наличие двух процессов релаксации с соответствующими временами. Причем характер кинетики проводимости зависит от величины постоянного внешнего поля только для кристалла бифталата калия.

Полученные результаты подтверждаются измерениями методом времяразрешающей рентгеновской дифрактометрии [2]. Данный метод позволил определить динамику деформационного поведения кристаллов при воздействии постоянного внешнего электрического поля вдоль кристаллографического направления [001] по оценке временных зависимостей параметров кривых дифракционного отражения, измеренных как в геометрии «на отражение», так и в геометрии «на просвет». В кристаллах бифталата калия вдоль направления [100] перпендикулярно направлению спайности [010] помимо пьезоэлектрического эффекта *d*₃₁ обнаружено релаксационное изменение параметров дифракционных пиков (положения и интегральной интенсивности) [3] с кинетикой, схожей с кинетикой электропроводности. Таким образом, данный эффект связан с процессом миграции калия и возникновением деформации преимущественно вдоль направления [100], что может быть обусловлено структурными особенностями.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Hanzig J., Zschornak M., Nentwich M., et al. «Strontium titanate: An all-in-one rechargeable energy storage material» // Journal of Power Sources. 2014. V. 267. P. 700.
- Marchenkov N.V., Kulikov A.G., Petrenko A.A., et al. «Laboratory time-resolved X-ray diffractometry for investigation of reversible structural changes induced in single crystals by external electric field // Rev. Sci. Instrum. 2018. V. 89. P. 095105.
- 3. Куликов А.Г., Писаревский Ю.В., Благов А.Е., и др. «Перестройка дефектной структуры тетрабората лития (Li₂B₄O₇) во внешнем электрическом поле» // Физика твердого тела. 2019. Т. 61. № 4. С. 671.

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННОЙ СРЕДЫ НА ФОРМИРОВАНИЕ ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ПОЛИ(1,4-БУТИЛЕНГЛИКОЛЬАДИПИНАТА), ЯВЛЯЮЩЕГОСЯ ОДНОЙ ИЗ СТАДИЙ СИНТЕЗА МУЛЬТИБЛОЧНЫХ АДАПТИВНЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ МЕДИЦИНСКИХ ПРИЛОЖЕНИЙ THE EFFECT OF REACTION MEDIUM ON THE FORMATION OF A POLYURETHANE BASED ON POLY(1,4-BUTYLENE ADIPATE), WHICH IS ONE OF THE STAGES OF THE SYNTHESIS OF ADAPTIVE OF MULTIBLOCK POLYMERS FOR

MEDICAL APPLICATIONS

Имамутдинова А.М., Горбунова М.А., Гарифуллин Н.О., Лесничая В.А., Анохин Д.В., Бадамшина Э.Р. Imamutdinova A.M.², Gorbunova M.A.¹, Garifullin N.O.¹, Lesnichaya V.A¹, Anokhin D.V.¹, Badamshina E.R.¹ ¹Россия, Институт проблем химической физики РАН, e-mail: zav@icp.ac.ru

²Россия, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, e-mail: arinaimamutdinova@yandex.ru

Термопластичные полиуретановые мультиблочные сополимеры (ТПУ) являются важным классом адаптивных материалов, обладающих эффектом памяти формы (ЭПФ), который заключается в изменении формы материала под действием различных факторов, в том числе и температуры [1]. Чрезвычайно высокие различия в параметрах растворимости жестких и мягких блоков приводит к почти полному разделению фаз в сополимере, а образование сильной водородной связи в жестких блоках и наличие дополнительных узлов физической сетки за счет кристаллизации мягкого блока приводит к улучшению механических свойств ТПУ.

В настоящее время в качестве мягкого блока для создания адаптивных материалов медицинского назначения (пластыри, шовные материалы, ортодонтические дуги) широко используются биоразлагаемые полиэфиры поли-є-капролактона, поли(1,4-бутиленгликоль)адипината, полигидроксибутирата, поли(L-лактида) и др. В качестве жесткого блока применяются низкомолекулярные удлинители цепи, такие как 1,4-бутандиол и диизоцианаты алифатической (1,6-гексаметилендиизоциант) и ароматической (2,4-толуидендиизоцианат, 4,4'-дифенилметандиизоцианат) природы [2][3].

В процессе формирования полимера важной характеристикой, влияющей на морфологию, фазовое разделение и свойства, является подбор оптимальных условий проведения полимеризации и реакционная среда. Для синтеза ТПУ на основе 4,4-дифенилметандиизоцианата (МДИ) обычно используют высокотемпературные сильно полярные растворители, такие как диметилформамид (ДМФ), диметилацетамид (ДМАА) и N-метилпирролидон (НМП) с целью высокой растворимости диизоцианата и повышения молекулярной массы полимера. Имеются данные о использовании смеси растворителей различной полярности ТГФ/ДМАА, ТГФ/НМП [4]. Показано, что полярная реакционная среда, состоящая из смеси высоко кипящих реакционных сред, способствует повышению молекулярной массы ТПУ. Недостатком вышеописанных сред, используемых при синтезе ТПУ на основе МДИ, является их высокая температура кипения, что затрудняет удаление реакционной среды после синтеза. Имеются данные, что эти среды также действуют как очень эффективные катализаторы и могут резко увеличить скорость побочных реакций, особенно когда в качестве диизоцианата используется МДИ. Одним из существенных недостатков сильно полярных высококипящих сред, используемых при синтезе ТПУ, является наличие спектральных полос в области поглощения уретановых групп, что затрудняет проведение оптимизации процесса формирования полимера и характеризацию продуктов на каждой стадии синтеза методом ИК-спектроскопии.

В настоящей работе проведена оптимизация синтеза и исследовано влияние полярных реакционных сред ТГФ и метиленхлорида с низкой температурой кипения на свойства термопластичного полиуретана на основе поли(1,4-бутиденгликоль)адипината, 4,4'-дифенилметандиизоцианата (МДИ) и 1,4-бутандиола как модельной реакции, протекающей при синтезе адаптивных ТПУ для медицины. Синтез проводили в растворе двухстадийным методом при комнатной температуре в присутствии катализатора дибутилдилаурата олова. На первой стадии осуществляли синтез макродиизоцианата взаимодействием ПБА с МДИ при двухкратном избытке изоцианатных групп. После полного израсходования гидроксильных групп ПБА проводили вторую стадию реакции добавлением удлинителя цепи 1,4-бутандиола до стехиометрического соотношения функциональных групп. По достижении степени превращения по группам NCO ~ 98 %, реакционную массу выливали в плоскую форму из тефлона и высушивали при 40°C в течение суток до постоянного веса. Затем вынимали полученную пленку из формы и выдерживали образец при той же температуре в шкафу в течение недели.

Выбор полярной реакционной среды ТГФ и метиленхлорида обусловлен низкими температурами кипения, что позволяет легко удалять растворитель после синтеза полимеров. Вторым важным фактором использования выбранных реакционных сред является отсутствие спектральных полос в области поглощения уретановых групп, что позволяет проводить ИК-спектральные исследования в ходе синтеза и оптимизировать методику проведения реакции (время первой и второй стадий реакции, концентрации реагентов, катализатора).

Условия реакции были оптимизированы путем варьирования начальной концентрации мономера, концентрации катализатора дибутилдилаурата олова, а также времени первой и второй стадия реакции. Установлено, что выбранные среды являются хорошими растворителями для реакции уретанообразования на основе МДИ. Это наблюдается в виде отсутствия нерастворимых фракций в ходе синтеза. Методом ИК-спектроскопии показано отсутствие побочных продуктов реакции и установлено, что при проведении синтеза в среде метиленхлорида полимер обладает большей долей упорядоченных взаимодействий за счет водородных связей жесткого блока в кристаллической области. Это наблюдается на ИК-спектрах в виде снижения интенсивности максимума пика при 1724 см⁻¹ и появления плеча в низкочастотной области при 1704 см⁻¹ для образца, синтезированном в среде метиленхлорида. Можно полагать, что такое изменение интенсивности полосы поглощения связано с ростом водородно-связанных карбонильных групп уретановой связи жесткого блока.

Анализ ДСК показал, что полимеры имеют фазово-разделенную структуру. Температура стеклования мягких полиэфирных блоков наблюдалась при -42°С, а эндотермический пик, связанный с плавлением кристаллитов ПБА, наблюдалась в области 50-64°С. Температура начала плавления кристаллов мягкого блока составляет 37-38°С и не зависит от типа реакционной среды, что указывает на схожую структуру ТПУ.

Термическая деструкция синтезируемых ТПУ, сопровождающаяся изменением массы образцов, начинается с разрушения уретановой связи в области 200-220°С. Установлено, что температура при 50% потери массы ТПУ (температура максимального разрушения ТПУ) находится в одном диапазоне (357-358°С) и не зависит от реакционной среды. Остаточная масса при 550°С, соответствующая нерастворимой части, составляет 5-8%.

Показано повышение предела прочности с 19 до 24 МПа, относительного удлинения при разрыве с 949 до 1042% и Модуля Юнга на 20 МПа образцов, синтезированных в среде метиленхлорида. Причиной незначительного упрочнения свойств полимера, по-видимому, может являться повышение растворимости продуктов реакции в ходе синтеза, приводящая к увеличению молекулярной массы полиуретана. Из полученных результатов следует, что реакционные среды ТГФ и метиленхлорид, как альтернативная замена широко

используемых высокополярных сред ДМФ, ДМСО для проведения синтезов полимеров на МДИ, показали возможность не только проведение ИК-спектроскопических исследований в ходе уретанообразования, но и хорошую растворяющую способность для исследуемых полимеров, что продемонстрировано на примере механических свойств. Полученные результаты лягут в основу синтеза мультиблочных полиуретановых эластомеров с эффектом памяти формы для медицины.

Работа выполнена по теме Государственного задания 0089-2019-0012, № гос. регистрации № ААА-А19-119032690060-9. Также авторы благодарят РФФИ № 19-53-15016 за финансовую поддержку.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Rao P.S. Literature review of Smart Materials / Actuators / Sensors in the Design of Smart flexible life saving Robots // Int. J. Adv. Res. Sci. Eng. Technol., 2016, V. 3, I. 5. P. 2034–2040.
- 2. Anokhin D. V. et al. The role of fast and slow processes in the formation of structure and properties of thermoplastic polyurethanes // Phys. Chem. Chem. Phys. Royal Society of Chemistry (RSC), 2016, V. 18, I. 46. P. 31769–31776.
- 3. Gorbunova M.A. et al. New Polyurethane Urea Thermoplastic Elastomers with Controlled Mechanical and Thermal Properties for Medical Applications // Key Eng. Mater., 2019, V. 816. P. 187–191.
- 4. Yilg E. et al. Critical parameters in designing segmented polyurethanes and their effect on morphology and properties: A comprehensive review // Polymer, 2015, V. 58. P. A1–A36.

КОМПОЗИЦИЯ АБС ПЛАСТИКА, НАПОЛНЕННОГО КАПСУЛИРОВАННЫМИ СУБМИКРОННЫМИ ЧАСТИЦАМИ ABS PLASTIC FILLED WITH CAPSULATED SUBMICRON PARTICLES

Карандашов С.А., Данилаев М.П., Куклин В.А., Клабуков М.А., Бобина Е.А. Karandashov S.A., Danilaev M.P., Kuklin V.A., Klabukov M.A., Bobina E.A. *Россия, Казанский национальный исследовательский технический университет им.А.Н.Туполева,* danilaev@mail.ru

Приведены результаты исследований структуры и механических свойств композиции АБС пластика наполненного частицами корунда, капсулированными полистиролом. Показано, что механические свойства тако композиции определяются: соотношением толщины оболочки и среднего размера субмикронных частиц наполнителя; адгезией капсулированных частиц корунда к полимерной матрице и различием в механических свойствах материала оболочки и матрицы. В работе приведены результаты механических испытаний образцов рассматриваемой композиции, которые сопоставляются со структурой материала.

Модификация полимерной матрицы частицами субмикронного размера широко применяется для изменения физических свойств композитов [1-3]. Экспериментальная база синтеза таких композитов содержит большое многообразие видов частиц и материалов, видов и материалов полимерной матрицы, изменяемых оптических, электрических и механических свойств [4]. Однако механизмы взаимодействия субмикронных частиц практически не раскрываются. Предлагается к обсуждению гипотеза, что адгезия на поверхности субмикронной частицы, как главный фактор, определяет степень изменения механических свойств композита.

Целью данной работы является экспериментальная проверка данной гипотезы на примере наполненного АБС пластика. Для проверки возможности повышения адгезии на поверхности субмикронных частиц формировалась полистирольная пленка. Ее формирование осуществлялось за счет конденсации горячих паров мономера при их смешивании с двухфазным газовым потоком диспергированных частиц AI2O3. На Рисунке приведены микрофотографии срезов наполненного частицами АБС пластика. В отсутствии оболочки (а) наблюдаются ярко выраженные каверны вокруг частиц AI2O3, которые препятствуют взаимодействию частиц с полимерной матрицей. Появление оболочки существенно изменяет структуру композита, где видно и сокращение характерного размера каверн у поверхности частиц и хорошая смачиваемость полистирольной оболочки полимерной матрицей (б). Следствием увеличения степени взаимодействия полимерной матрицы с наполнителем является изменение модуля Юнга композита (в).

Важно отметить, что введение частиц AI2O3 без оболочки приводит к незначительному падению модуля Юнга композита. Данный экспериментальный факт объясняется появлением в полимерной матрице каверн, которые увеличивают степень свободы полимерных цепей [5,6,7]. При появлении незначительной полистирольной оболочки на поверхности частицы наблюдается резкое увеличение упругости исследуемых образцов. Следовательно, отдельные полимерные цепи матрицы, за счет увеличения адгезии с частицей через полимерную оболочки, теряют свободу перемещения. С увеличением толщины оболочки механические свойства материала оболочки начинают влиять на механические свойства композиции АБС пластика. Поскольку молекулярная масса полистирола относительно невелика при используемом способе полимеризации, то полимерные оболочки на поверхностях частиц наполнителя являются демпфером внешних нагрузок на образцы композиции АБС пластика. Поэтому с ростом толщины оболочки увеличивается максимальная деформация, уменьшаются твердость по Мартенсу и модуль Юнга. Следует отметить, что сила на разрыв образцов при этом возрастает, что обусловлено повышением адгезии капсулированных частиц наполнителя к полимерной матрице.

Увеличение толщины оболочки приводит к увеличению площади поверхности смачивания при формировании композита и как следствие к росту его упругости. Кроме того, дополнительный вклад в увеличение модуля Юнга дает и увеличение сплошности полистирольной оболочки на поверхности частицы с ростом ее толщины.



Рис. 1 Микрофотографии субмикронных частиц AI₂O₃ в AБС пластике: а — частицы без оболочки; б — частицы, капсулированные полистирольной пленкой; в — изменение модуля Юнга с ростом толщины (h) оболочки.

При малых толщинах полистирольной оболочки ее деформация не дает существенного вклада в суммарную деформацию композита. Однако при некотором пороговом значении толщины оболочки достигается максимум модуля Юнга и наблюдается его уменьшение. Этот факт объясняется более высокими значениями модуля упругости АБС пластика чем у полистирола и в соответствии с усредненными справочными данными и в соответствии с низкой молекулярной массой полимерной оболочки при данном технологическом процессе полимеризации.

Таким образом, на примере композита АБС пластика с наполнителем из частиц AI2O3 субмикронного размера, экспериментально показано, что увеличение прочностных характеристик возможно только при обеспечении адгезии полимера матрицы на поверхности частицы. Для увеличения адгезии удобно использовать промежуточный полимерный слой в виде оболочки. Изменением материала оболочки и ее толщины возможно управление механическими свойствами полимерной композиции.

Работа выполнена при поддержке гранта российского фонда фундаментальных исследований (РФФИ № 18-48-160024); частично, в рамках получения капсулированных частиц, при поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер 075-03-2020-051/3 от 09.06.2020 (номер темы fzsu-2020-0021).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Иржак Т.Ф., Иржак В.И. Эпоксидные нанокомпозиты// Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2017. Т. 59. No 6. C.485–522.
- 2. Ляхов Н.З., Панин В.Е., Дудина Д.В., Корчагин М.А., Ломовский О.И., Гриняев Ю.В., Дураков В.Г., Панин С.В., Почивалов Ю.И. Разработка конструкционных материалов на основе нанокомпозитных порошков. Часть I// Физическая мезомеханика. 2003. Т. 6. № 2. С. 63-76.
- 3. Bogomolova O.Y., Biktagirova I.R., Danilaev M.P., Klabukov M.A., Polsky Y.E., Tsentsevitsky A.A., Pillai S Effect of adhesion between submicron filler particles and a polymeric matrix on the structure and mechanical properties of epoxy-resin-based compositions// Mechanics of Composite Materials. 2017. C. 117-122.
- 4. Dan Guo, Guoxin Xie and Jianbin Luo Mechanical properties of nanoparticles:basics and applications// J. Phys. D: Appl. Phys. 2014. No.47. Pp.1-25. doi:10.1088/0022-3727/47/1/013001.
- 5. Черноус Д.А., Шилько С.В., Панин С.В. Анализ механического поведения дисперсно-армированного нанокомпозита. метод расчета эффективных упругих характеристик// Физическая мезомеханика. 2010. Т. 13. № 4. С. 85-90.
- 6. Ахмадеев А.А., Богослов Е.А., Данилаев М.П., Клабуков М.А., Куклин В.А. Влияние толщины полимерной оболочки на поверхностях субмикронных частиц наполнителя на свойства полимерной композиции // Механика композитных материалов. 2020. Т.56. №2. С.1-12.
- 7. Афанасьев В.В., Данилаев М.П., Логинов С.С., Польский Ю.Е. Вариативные многомодовые модели формирования полимерной оболочки на поверхности субмикронных частиц // Вестник Казанского государственного технического университета им. А.Н. Туполева. 2015. Т. 71. № 1. С. 81-86.

ДЕФОРМАЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЗАЭКВИАТОМНОГО ПО НИКЕЛЮ СПЛАВА ТІ-NI С ПАМЯТЬЮ ФОРМЫ DEFORMATION BEHAVIOR OF THE NICKEL-RICH TI-NI SHAPE MEMORY ALLOY

Комаров В.С.^{1,2}, Хмелевская И.Ю.², Карелин Р.Д.^{1,2}, Юсупов В.С.¹, Прокошкин С.Д.²

Komarov V.S.^{1,2}, Khmelevskaya I.Yu.², Karelin R.D.^{1,2}, Yusupov V.S.¹, Prokishkin S.D.²

¹Россия, Институт металлургии и материаловедения им. А. А. Байкова РАН, vickomarov@gmail.com

²Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», komarov@misis.ru

Деформационное поведение металлов и сплавов является важнейшей характеристикой, определяющей энергосиловые параметры процессов обработки металлов давлением (ОМД). Опрпеделение и анализ деформационного поведения материалов является сложной научно-технической задачей так как в процессе деформации происходит значительные изменения в структуре, влекущие к эволюции комплекса механических и специальных свойств. Информация о сопротивлении деформации необходима для практических расчетов конкретных технологических процессов ОМД и для компьютерного моделирования этих процессов.

Сплавы с памятю формы (СПФ) системы Ti-Ni входят в число перспективных, активно развивающихся функциональных материалов, однако сведения об их кривых течения в литературе были представлены в ограниченном температурном интервале. Поскольку в настоящее время развернуты исследования этих сплавов в ультрамелкозернистых состояниях, получаемых интенсивной деформацией при более низких температурах, назрела необходимость получения кривых их течения в соответствующих температурно-деформационных условиях.

В настоящей работе для исследования сопротивления деформации сплавов Ti-Ni применили испытание на сжатие на комплексе физического моделирования процессов ОМД «WUMSI». Исследования заэквиатомного по никелю СПФ Ti-Ni были выполнены в интервале температур 100-900 °С при скоростях деформации 0,1; 1; 5 с⁻¹ на цилиндрических образцах с диаметром рабочей части 5 мм и высотой 10 мм. При изготовлении образцов высокие требования предъявляли к параллельности их торцов и перпендикулярности торцов оси образца. Для уменьшения сил трения использовали смазку на основе нитрида бора.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что сплав характеризуется значимым упрочнением, которое наиболее заметно при температурах до 300 °C. Температура деформации 300 °C является граничной между высокотемпературным и низкотемпературным типами деформационного поведения. Она обозначает переход от «высокотемпературного» типа кривых течения (с установившейся стадией) к «низкотемпературному» (без установившейся стадии). При деформации ниже данной температуры, процессы упрочнения превалируют над процессами динамического разупрочнения, установившаяся стадия не достигается. С повышением температуры и скорости деформации изменяется вид кривых течения. Область максимально быстрого разупрочнения сплава находится в области температур деформации выше 400 °C. Во время сжатия при T = 400 °C и $\dot{e} = 1-5c^{-1}$ наблюдается переход сопротивления деформации через максимум и последующий выход на установившуюся стадию. При деформации со скоростью $\dot{e} = 0,1 c^{-1}$ происходит выход на установившуюся стадию. При деформации до 600 °C сопровождается появлением «пика» на диаграммах деформации со всеми скоростями. При температуре деформации 900 °C напряжение течения быстро выходит на установившуюся стадию. При этом сопротивление деформации на установившейся стадии с увеличением \dot{e} с 0,1 до 5 c^{-1} возрастает с 110 до 210 МПа. Все кривые течения расположены каскадом одна под другой с уменьшением скорости деформации.

При увеличении скорости деформирования после всех режимов деформации сжатием наблюдается смещение максимума на кривых течения в сторону больших степеней деформации, а при повышении температуры деформации – в сторону меньших степеней деформации. Увеличение температуры деформации приводит к снижению сопротивления деформации. Например, при скорости деформации 1 с⁻¹ и степени деформации *е*=0,7 увеличение температуры деформации от 100 °С до 600 °С ведет к снижению сопротивления

деформации в более чем 3,5 раза (с 1880 до 500 МПа) и в 10 раз (до 175 МПа) при повышении температуры до 900 °C.

Важный общий вывод, следующий из рассмотрения кривых течения заэквиатомного по никелю СПФ Ti-Ni, заключается в достижении установившейся стадии деформации, а следовательно, и возможности формирования благоприятной динамически полигонизованной субструктуры в широком диапазоне температур (от 500 до 300 °C) и скоростей деформации при степенях деформации более 0,5.

Полученные экспериментальные зависимости параметров кривых течения данных сплавов от температуры и скорости деформации в дальнейшем будут служить основой для математического моделирования и разработки рациональных технологий процессов ОМД в широком интервале температур и степеней деформаций. Данные о сопротивлении деформации на разных ее стадиях могут быть использованы для выработки рекомендаций и корректировки режимов ОМД с точки зрения оптимизации технологического процесса.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-33-60090.

ДИСПЕРСНО-НАПОЛНЕННЫЙ МОНОЛИТНЫЙ ПРОЗРАЧНЫЙ ПОЛИКАРБОНАТ DISPERSION-FILLED MONOLITHIC OPTICAL TRANSPARENT POLYCARBONATE

Куклин В.А., Данилаев М.П., Клабуков М.А., Карандашов С.А., Бобина Е.А. Kuklin V.A., Danilaev M.P., Klabukov M.A., Karandashov S.A., Bobina E.A. Россия, Казанский национальный исследовательский технический университет им.А.Н.Туполева, danilaev@mail.ru

Приведены результаты исследований структуры и механических свойств композиции на основе поликарбоната, наполненного дисперсными частицами наполнителя трех типов: субмикронные частицы корунда, микронные частицы нитрида бора и стеклонити. Предложена методика подготовки образцов позволяющая обеспечить однородное распределение частиц наполнителей в образцах. Показано, что повысить некоторые механические характеристики при сохранении оптической прозрачности такой композиции возможно, при введении как наноразмерных частиц наполнителя, так и микрочастиц, показатель преломления которых близок к показателю преломления поликарбоната.

При остеклении различного назначения, например, остекления кабин транспортных средств, витрин, панорамного остекления, широко используются органические стекла, такие как поликарбонат и полиметилметакрилат. Это обусловлено их высокой прочностью при относительно небольшой удельной массе и высокой оптической прозрачности [1,2]. Однако области применения полимерных стекол ограничены недостаточно высокими значениями некоторых их характеристиками, например, стойкость к царапанию, температура размягчения, прочность на растяжение [3,4]. Так, низкая стойкость к царапанию (износостойкость) полимерного стекла из поликарбоната, используемого для остекления на транспорте, приводит к снижению его прозрачности в ходе эксплуатации более чем на 30%, что делает невозможным дальнейшую его эксплуатацию. Один из подходов к улучшению этих характеристик основан на применение дисперсных наполнителей полимерных стекол [1,2]. Важную роль в данном случае играет равномерность распределения наполнителя в полимерной матрице, что определяется различиями в технологических процессах создания композита.

Целью данной работы является определение массовой доли (ω_{opt}) частиц наполнителя в полимерном стекле, на примере поликарбоната (ПК), обеспечивающей наибольшие значения некоторых (стойкость к царапанию, температура размягчения, максимальное напряжение, твердость, прочность на растяжение) его механических характеристик с сохранением прозрачности полимерного стекла не ниже 70%.

Для определения ω_{opt} , при котором достигаются наибольшие значения таких механических характеристик дисперсно-наполненного полимерного стекла, как стойкость к царапанию, температура размягчения, максимальное напряжение, твердость и прочность на растяжение, массовая доля (ω) частиц наполнителя в образцах варьировалась в пределах: для образцов ПК, наполненных частицами корунда (Образцы №1): ω [0.05÷0.5] %; для образцов ПК, наполненных частицами нитрида бора (Образец №2): ω [0.01÷3] %; для образцов ПК, наполненных стеклонитями (Образец №3): ω [0.05÷1] %.

Проведенные исследования показали, что незначительно повысить стойкость к царапанию, максимальное напряжение, прочность на растяжение дисперсно-наполненного поликарбоната при обеспечении допустимого значения оптической прозрачности возможно, как при введении наноразмерных частиц наполнителя, так и при использовании микрочастиц (например, стеклонити), показатель преломления которых близок к показателю преломления поликарбоната. Так, наибольшее значение отношения максимального напряжения образцов поликарбоната, наполненного частицами корунда ($\sigma_{max \ кор}$), к максимальному напряжению ненаполненного поликарбоната (σ_{max пк}) составляет: σ_{max кор}/σ_{max пк} ~ 1.58 при ω_{opt}=0.15±0.02%. Более высокое содержание наночастиц в поликарбонате приводит к уменьшению подвижности полимерных цепей и, как следствие, к снижению относительного удлинения при разрыве. Следует отметить, что при введении частиц корунда в поликарбонат происходит структурирование надмолекулярной структуры (рис.1) полимерной композиции, что обусловлено достаточно высокими силами взаимодействия между частицами наполнителя и молекулами поликарбоната, в отличие от образцов с другими частицами наполнителя. Отношение соответствующих максимальных напряжений в случае стеклонитей (σ_{max сн}) составляет: σ_{max сн}/σ_{max пк} ~1.5 при ω_{opt}≥0.2±0.02%. Существенное увеличение таких характеристик, как стойкость к царапанию и температура размягчения, дисперсно-наполненного поликарбоната соответствует значениям массовых долей различных наполнителей, при которых оптическая прозрачность оказывается ниже допустимых 70%.



Рис. 1 Микрофотография поверхности поликарбоната, наполненного наночастицами корунда

Исследования показали, что использование прямого объемного наполнения полимерной матрицы без модификации поверхности наноразмерных частиц не решает проблемы создания прозрачных изделий с высокой износостойкостью. Причиной этого является увеличение светорассеяния на оптических неоднородностях, образующихся при внедрении частиц. Снизить светорассеяние в образцах наполненного поликарбоната возможно за счет формирования на поверхностях субмикронных частиц наполнителя переходного слоя, оболочки из полимерного материала, например, полистирола (показатель преломления 1.58), путем подбора параметров оболочки — толщины и показателя преломления. Кроме того, есть предположение, что переходный слой приведет к повышению адгезии на поверхности частиц, а следовательно, и к уменьшению необходимой массовой доли частиц наполнителя. Предложенный в работе подход к получению образцов дисперснонаполненного поликарбоната из раствора позволяет обеспечить однородное распределение частиц наполнителя в полимерной матрице. Это позволило снизить агломерацию наноразмерных дисперсных частиц и получить более достоверные результаты по влиянию массовой доли таких частиц на механические характеристики.

Научные исследования проведены при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках исполнения обязательств по Соглашению номер 075-03-2020-051/3 от 09.06.2020 (номер темы fzsu-2020-0021).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Золкина И.Ю., Радзинский С.А., Америк В.В., Андреева Т.И., Симонов-Емельянов И.Д., Апексимов Н.В. Исследование влияния смеси нанонаполнителей на абразивостойкость и оптические характеристики поликарбоната// Пластические массы. №7. 2012. С.36-39.
- M.P. Danilaev, E.A. Bogoslov, V.A. Kuklin, M.A. Klabukov, O.L. Khamidullin, Yu.E. Pol'sky, and S.A. Mikhailov Structure and mechanical properties of a dispersedly filled transparent polycarbonate// Mechanics of Composite Materials. 2019. Vol. 55. No. 1, Pp.53-62.
- 3. Kim, N. Recent progress of functional coating materials and technologies for polycarbonate// Journal of Coatings Technology Research. 2017. Vol.14. №1. Pp. 21-34.
- 4. Берлин А.А. и др. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.

HOBAЯ ТРЁХМЕРНАЯ СТРУКТУРА АУКСЕТИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МЕХАНИЗМА САРРЮСА A NEW THREE-DIMENSIONAL STRUCTURE OF ACOUSTIC MATERIAL BASED ON THE SARRUS MECHANISM

Лебедев В.В.², Екимовская В.А.¹

Lebedev V.V., Ekimovskaya V.A.

¹Россия, Благотворительный фонд «Образование+», lera.ek00@mail.ru

²Россия, МБОУ «Гимназия №5», г. Королёв, Московская обл., Lebedev_v_2010@mail.ru

В материаловедении ауксетические конструкции и структуры известны давно, но детальное изучение их свойств началось в настоящее время, что связано с практическим внедрением нанотехнологий [1]. Материалауксетик обладает отрицательным коэффициентом Пуассона, под которым понимают взятое со знаком минус отношение поперечной деформации материала к продольной деформации. Список ауксетиков стал особенно актуальным при развитии нанотехнологий [2]. Классическим примером ауксетика служит конфигурация ячеек в виде невыпуклых шестиугольников [3]. При растяжении в одном направлении такая структура расширяется, а не сжимается, в перпендикулярном приложенной нагрузке направлении, то есть обладает отрицательным коэффициентом Пуассона. Примеры двумерных ауксетиков на предмет колебаний структур изучал Д.И.Бокий в работе [4].

Цель работы заключается в создании и определении свойств деформации, то есть тензора Пуассона, новой трёхмерной структуры ауксетика. Такая структура расширяется сразу в двух ортогональных направлениях, перпендикулярных растягивающей нагрузке.

Метод решения задачи основан на сравнительном анализе известной структуры пространственного шарнирного механизма Саррюса со свойствами ауксетиков [5]. Традиционный механизм Саррюса содержит цилиндрические шарниры, позволяющие плоским звеньям поворачиваться во взаимно перпендикулярных плоскостях. В процессе работы была установлена аналогия этого механизма с ячейками известного и часто цитируемого ауксетического материала [3]. Для межпредметного исследования, затрагивающего как теорию механизмов, так и материаловедение, сначала необходимо было изучить механические свойства механизма Саррюса, которые затрагивают область материаловедения. Механизм Саррюса — это трёхмерный шарнирнорычажный механизм, в котором пара цилиндрических шарниров располагается перпендикулярно друг другу. Синтез механизма Саррюса известен, но для понимания свойств этого устройства удобно провести теоретическую

модельную сборку, пользуясь формулой П.Л.Чебышева для определения количества степеней свободы шарнирно-рычажногомеханизма.

На рис.1 показана схема одной половины механизма Саррюса.



Рис. 1 Половина механизма Саррюса, лежащая в одной плоскости

Это часть механизма, с рычагами лежащими в одной плоскости. Цилиндрические шарниры имеют оси, перпендикулярные плоскости движения рычагов. Таким образом, половина механизма Саррюса представляет собой планарный плоский рычажный механизм с тремя рычагами-звеньями *L1*, *L2*, *L3*, не считая неподвижного корпуса, и тремя цилиндрическими шарнирами *H1*, *H2*, *H3*. По формуле П.Л.Чебышева вычисляется количество *S* степеней свободы такого «трёхсуставного» механизма, если пользоваться терминологией знаменитого русского инженера и учёного.

 $S = 3L - 2H = 3 \cdot 3 - 2 \cdot 3 = 9 - 6 = 3.$

Три степени свободы половины механизма Саррюса означают возможность независимого друг от друга поворота вокруг шарниров *H1*, *H2*, *H3* коромысла *L1* и двух шатунов *L2*, *L3*. Эти степени свободы обозначены соответственно *S1*, *S2*, *S3*.

Механические системы, имеющие две и более степеней свободы, в этой работе не изучаются, но на примере известного механизма Саррюса показано, как можно убрать лишние две степени свободы. Для плоских шарнирно-рычажных механизмов уменьшение количества степеней свободы достигается введением в кинематическую схему устройства дополнительных шарниров или рычагов с большим количеством шарниров.



Рис. 2 Планарная состыковка двух половин механизма Саррюса

Планарная состыковка двух половин механизма Саррюса не уменьшит количество степеней свободы полученного нового устройства. Это показано на рис.2. Действительно, в новом устройстве количество рычагов уменьшается на один по сравнению с двумя отдельными половинками механизма Саррюса, а количество шарниров получается увеличенным по отношению к уменьшенному числу рычагов. Новый механизм состоит из пяти рычагов *L1*, *L2*, *L3*, *L4*, *L5*, не считая неподвижного корпуса, и шести цилиндрических шарниров *H1*, *H2*, *H3*, *H4*, *H5*, *H6* По формуле П.Л.Чебышева вычисляется количество *S* степеней свободы такого «шестисуставного» механизма, если пользоваться терминологией знаменитого русского инженера и учёного, где под суставом понимается цилиндрический шарнир: $S = 3L - 2H = 3 \cdot 5 - 2 \cdot 6 = 15 - 12 = 3$. Следовательно, если взять часть

механизма Саррюса, расположенную в одной плоскости, то одна степень свободы устройства никак не может быть получена. Особенность механизма Саррюса заключается в том, что соединение двух половинок устройства происходит во взаимно перпендикулярных плоскостях. В этом случае у каждого из механизмов и у нового устройства в целом убирается по две степени свободы, остаётся только одна степень свободы. Что и требуется.



Рис. З Картонная модель механизма Саррюса

Для дальнейшего изучения свойств механизма Саррюса с позиции материаловедения была изготовлена картонная модель этого устройства. Эта модель показана на рис.3. Первой доработкой известного механизма Саррюса стало внутреннее сложение двух боковых плоских рычагов-граней, соединённых между собой цилиндрическим шарниром, и такими же шарнирами присоединённых к верхнему подвижному основанию и нижнему неподвижному корпусу. На рис.4 на модели показана иллюстрация такой доработки.



Рис. 4 Внутреннее сложение двух граней в механизме Саррюса

Казалось бы, внутреннее сложение доковых рычагов можно перенести на остальные три пары «коромысло-шатун». На самом деле это не так. Смежные пары сразу же начинают мешать друг другу, упираться в плоские рычаги смежными рычагами, мешая сложению механизма в целом. Небольшое перемещение рычагов можно обеспечить при внутреннем сложении только двух противолежащих пар «коромысло-шатун», но при этом две перпендикулярные им пары будут складываться наружу, как в традиционном устройстве. Эта ситуация показана на рис.5.



Рис. 5 Сложение внутрь противолежащих пар «коромысло-шатун»

Наконец, для моделирования новых материалов, особенно композиционных, можно последовательно соединять механические ячейки Саррюса, как это показано на рис.6. Однако каждая новая механическая ячейка добавляет в общую механическую структуру одну степень свободы. Для примера на рис.6 показано последовательное соединение двух ячеек механизма Саррюса с двумя степенями свободы полученного нового устройства. Наличие двух степеней свободы иллюстрируется двумя различными углами сложения боковых створок в двух механизмах Саррюса.



Рис. 6 последовательное соединение двух ячеек Саррюса

Закономерен следующий вопрос. Можно ли синтезировать механизм Саррюса с полным внутренним сложением всех четырёх боковых кинематических пар «коромысло-шатун»? Оказывается, можно. Для этого боковые плоские рычаги нужно выполнить не в форме квадратов или прямоугольников, а, например, в виде трапеций. Пример такого механизма показан на рис.7.



Рис. 7 Механизм Саррюса с трапецевидными рычагами

Механизм Саррюса, как аналогия, сравнивался с материалами-ауксетиками. Для иллюстрации этой аналогии были изготовлены модели ауксетиков, которые позволяют демонстрировать отрицательный коэффициент Пуассона, то есть расширение образца в поперечном направлении при растяжении материала в продольном направлении. Двумерные модели ауксетиков показаны на рис.8. Этот рисунок иллюстрирует процесс создания трёхмерной модели нового ауксетическоого материала, являющегося целью данного исследования. В левой части рисунка показана традиционная схема ауксетика с шестиугольными ячейками [3]. Оказалось, что такая ячейка очень похожа на поперечное сечение механизма Саррюса со складывающимися внутрь плоскими звеньями [5]. Однако механизм Саррюса - это пространственный механизм, поэтому появилась гипотеза о возможности создании пространственного ауксетика с ячейкой на основе указанного механического устройства. Для этого сначала была изготовлена модель единичной новой ячейки, которая показана в центральной части рисунка. По сути - это известный механизм Саррюса, но только с внутренним сложением плоских звеньев. Затем были изготовлены и соединены в единую конфигурацию несколько кубических ячеек.



Рис. 8 Двумерные модели ауксетиков

Выводом из первого опыта стало обоснование следующего положения: внутреннего сложения плоских звеньев в механизме Саррюса не достаточно для создания на его основе пространственной конфигурации ауксетика. Не только отдельные звенья механизма не должны мешать его движению в единичной ячейке, но и сами механизмы-ячейки не должны мешать друг другу в смещении, сохраняя при этом ауксетические свойства трёхмерной структуры. Доработка звена структуры была проведена поиском и приданием плоским складывающимся рычагам механизма Саррюса специальной формы. Оказалось, что нет смысла делать эти рычаги трапецевидными. Можно выполнить их прямоугольными, но доходящими только до половины верхней и нижней квадратных граней механизма, чтобы при внутреннем сложении они не мешали друг другу. В этом случае наращивание общей конфигурации в модели ауксетика можно проводить во всех трёх взаимно перпендикулярных направлениях. Демонстрационная модель нового трёхмерного ауксетика показана на рис.90.



Рис. 9 Модель нового трёхмерного ауксетика

Для количественной оценки свойств нового трёхмерного ауксетика необходимо определить количественно коэффициент Пуассона. Коэффициент Пуассона – это величина, измеряемая отношением взятой со знаком минус поперечной деформации образца к его продольной деформации. Деформация растяжения предполагается положительной, а деформация сжатия – отрицательной. Понятие коэффициента Пуассона можно применять только к двумерным структурам ауксетиков. Для трёхмерных структур это понятие уточняется и переходит в тензор Пуассона, который характеризует расширение ауксетика уже не в одном, а в двух взаимно перпендикулярных растягивающей нагрузке направлениях. В случае двумерного ауксетика коэффициент Пуассона определяется формулой $v = -\frac{\varepsilon_{\tilde{o}}}{\varepsilon_z}$. В этой формуле продольная относительная деформация обозначена символом ε_z , то есть координатная ось ОХ предполагается поперечной, вдоль оси ОХ действует растягивающая образец нагрузка. Координатная ось ОХ предполагается поперечной, вдоль неё относительная деформация ось ОХ предполагается поперечной, вдоль неё относительная деформация неформация образца равна ε_{σ} . Даже для двумерного ауксетика коэффициент Пуассона удобнее представить не

скаляром, а тоже тензором вида $v_{ij} = \begin{vmatrix} v_{xx} & v_{xy} \\ v_{yx} & v_{yy} \end{vmatrix}$. В этом тензоре компоненты связывают два направления

деформации двумерного материала, не обязательно ауксетика, более общим соотношением $v_{_{ij}} = -\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_j}$, где символами i, j обозначены два взаимно перпендикулярных направления. При такой трактовке тензора Пуассона

два элемента главной диагонали будут единичными, то есть $v_{ij} = \begin{vmatrix} -1 & v_{xy} \\ v_{yx}^{-1} & -1 \end{vmatrix}$, а два элемента другой диагонали

будут взаимно обратными величинами. По такой методике можно обобщить понятие тензора Пуассона на случай трёхмерного материала, в том числе ауксетика. Схема такого образца показана на рис.10.



Рис. 10 Схема расчета характеристик трёхмерного ауксетика

На этой схеме координатная ось OZ, как и ранее, предполагается продольной осью, вдоль которой действует растягивающая (для определённости) нагрузка, то есть относительная деформация \mathcal{E}_z образца вдоль координатной оси ОZ предполагается положительной. Координатные оси ОХ и ОУ образуют вместе с координатной осью OZ прямоугольную правую декартову систему координат. Для определения компонент тензора Пуассона нужно сравнить изменение размеров структуры при максимально сжатом и максимально растянутом состояниях. При этом надо рассматривать только две состыкованные ячейки с видоизменёнными механизмами Саррюса, потому что в остальной конфигурации они могут повторяться сколь угодно много раз по всем трём координатным осям. Эти две кубические ячейки пересекаются по угловому кубу с половинным ребром. В максимальном растянутом вдоль координатной оси OZ состоянии, как и по другим двум координатным осям, размер двух состыкованных кубических ячеек равен 1,5а. При максимальном сжатии по координатной оси OZ структура превращается в плоскость с нулевой высотой. Следовательно, изменение размера двух ячеек в продольном направлении OZ, параллельном приложенной растягивающей нагрузке, как элементарной конфигурации, равно 1,5а-0=+1,5а. В направлениях координатных осей ОХ и ОУ при максимальном растяжении размеры структуры одинаковые, они равны 1,5а, при максимальном сжатии размеры тоже одинаковые, но равны а. Следовательно, в направлениях координатных осей ОХ и ОУ изменение размеров равно 1,5а-а=+0,5а. На основе этих исходных данных вычисляем компоненты тензора Пуассона:

$$v_{xx} = v_{yy} = v_{zz} = v_{xy} = v_{yx} = -1; \quad v_{xz} = v_{yz} = v_{zx}^{-1} = v_{zy}^{-1} = -1/3.$$

В матричной форме тензор Пуассона для предлагаемой новой пространственной структуры можно записать в виде

$$v = \begin{vmatrix} v_{xx} & v_{xy} & v_{xz} \\ v_{yx} & v_{yy} & v_{yz} \\ v_{zx} & v_{zy} & v_{zz} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 & -1 & -1/3 \\ -1 & -1 & -1/3 \\ -3 & -3 & -1 \end{vmatrix}$$

Полученный тензор Пуассона показывает, что предлагаемая новая пространственная структура является полным ауксетиком, то есть при растяжении в продольном направлении OZ одновременно расширяется в перпендикулярном ему двух ортогональных направлениях OX и OY. В плоскости OXY такая структура центрально симметрична.

Расчёты компонент тензора Пуассона выполнены в интегральной форме, то есть в предположении, что предлагаемая структура сначала находится в максимально сжатом, то есть в плоском состоянии, совпадая с координатной плоскостью ОХҮ. Затем структура разворачивается до максимально растянутого состояния по координатной оси ОZ и максимально расширенного состояния по координатным осям ОХ и ОҮ. В дифференциальной форме деформация такой ауксетической структуры происходит не равномерно. Следовательно, ближайшей задачей исследования является изучение поведения ауксетической структуры в процессе её деформации. Конечным результатом решения такой новой задачи станет установление зависимости тензора Пуассона и его компонент от продольной растягивающей деформации. Общая идея исследования зависимости тензора Пуассона построенной элементарной ячейки от величины её деформации иллюстрируется схемой, представленной на рис.11. На этом рисунке показано расширение подвижной конфигурации в горизонтальном направлении при удлинении системы в вертикальном направлении. Единственная степень свободы одной элементарной ячейки характеризуется углом *α* наклона боковой створки к плоскости основания,

то есть к корпусу. На угол α накладывается следующее ограничение: $\alpha \in \left[0; \frac{\pi}{2}\right]$. При $\alpha = 0$ элементарная ячейка полностью сложена до плоской конфигурации, совпадающей с неподвижным корпусом механизма Саррюса. При $\alpha = \frac{\pi}{2}$ элементарная ячейка полностью развёрнута до максимальной длины, соответствующей удвоенному ребру куба.



Рис. 11 Взаимосвязь между поперечной х и продольной z деформациями

Для установления связи между поперечной х и продольной z деформациями записываются два уравнения в параметрическом виде, которые характеризуют каждую из деформаций в зависимости от введённого в рассмотрение угла α как параметра:

$$\begin{cases} z = 2 \cdot a \cdot \sin \alpha ; \\ x = a - a \cdot \cos \alpha ; \end{cases} \begin{cases} z = 2 \cdot a \cdot \sin \alpha ; \\ x = 2 \cdot a \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2} \end{cases} .$$

Из второго уравнения системы выражается сторона *a*, и полученное выражение подставляется в первое уравнение системы:

$$a = \frac{x}{2 \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}}; \quad z = 2 \cdot a \cdot \sin \alpha = \frac{2 \cdot \sin \alpha \cdot x}{2 \cdot \sin^2 \frac{\alpha}{2}} = \frac{2 \cdot x \cdot \sin \frac{\alpha}{2} \cdot \cos \frac{\alpha}{2}}{\sin^2 \frac{\alpha}{2}} = \frac{2x}{tg \frac{\alpha}{2}} = 2x \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}.$$

После такого преобразования определяется зависимость компоненты тензора коэффициента Пуассона от угла α наклона боковой створки к основанию: $v_{xz}(\alpha) = \frac{-\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = \frac{-x}{z} = \frac{-x}{2x \operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}} = \frac{-1}{2\operatorname{ctg} \frac{\alpha}{2}} = -\frac{1}{2}\operatorname{tg} \frac{\alpha}{2}.$

Возможны два предельных значения этой компоненты тензора Пуассона: если $\alpha = 0$, то $v_{xz}(0) = 0$; если

$$\alpha = \frac{\pi}{2}$$
, to $v_{xz}\left(\frac{\pi}{2}\right) = -\frac{1}{2}$

Общий вид тензора Пуассона такой элементарной ауксетической ячейки как функции угла наклона створки к плоскости основания, то есть корпуса, имеет вид: $v = \begin{vmatrix} v_{xx} & v_{xy} & v_{xz} \\ v_{yx} & v_{yy} & v_{yz} \\ v_{zx} & v_{zy} & v_{zz} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} -1 & -1 & -\frac{1}{2}tg\frac{\alpha}{2} \\ -1 & -1 & -\frac{1}{2}tg\frac{\alpha}{2} \\ -\frac{1}{2}ctg\frac{\alpha}{2} & -\frac{1}{2}ctg\frac{\alpha}{2} & -1 \end{vmatrix}.$

Для проверки правильности сформулированной гипотезы о механической аналогии ауксетика с устройством Саррюса была изготовлена картонная модель, фотография которой приведена на рис.12. Эта модель содержит 15 видоизменённых механизмов Саррюса.



Рис. 12. Модель ауксетика (15 видоизменённых механизмов Саррюса)

Выводы.

- 1. Предложена механическая аналогия для расчёта характеристик ауксетического материала на основе известного механизма Саррюса.
- 2. Известный механизм Саррюса был доработан для возможности внутреннего сложения его створок с целью перехода к модели элементарной ячейки ауксетического материала.
- 3. Доработанная механическая ячейка Саррюса позволила создать новый проект трёхмерного полного ауксетика с расширением в двух направлениях при удлинении в третьем направлении.
- 4. Предложена методика расчёта интегральных компонент тензора Пуассона для предложенной модели ауксетического материала.
- 5. Начато исследование дифференциальных компонент тензора Пуассона для предложенной модели ауксетического материала как функции от продольного удлинения, или, что то же самое, наклона створок к основанию.
- 6. Правильность сформулированной гипотезы о механической аналогии ауксетика с устройством Саррюса подтверждена натурным моделированием в виде изготовления картонного образца материала с заданными свойствами ауксетика.

Перспектива работы заключается в синтезе других схем ауксетических структур на основе предложенного видоизменённого механизма Саррюса.

Работа выполнена при поддержке Благотворительного фонда «Образование+» в МБОУ «Гимназия №5» города Королёва Московской области.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Лаврентьев С.Ю., Лисовенко Д.С., Ченцов А.В. Механические свойства двумерной ауксетической конструкции / Сборник трудов. Международная молодёжная научная конференция "44-е Гагаринские чтения 2018". М.: НИУ МАИ, 2018. С. 76-78.
- 2. Гольдштейн Р.В., Городцов В.А., Лисовенко Д.С., Волков М.А. Отрицательный коэффициент Пуассона для кубических кристаллов и нано/микротрубок. ИПМех им. А.Ю. Ишлинского РАН. Физическая мезомеханика. №16 (6).— 2013. С.13-31.
- 3. Ауксетики материалы с отрицательным коэффициентом Пуассона. Кафедра Статистической физики Физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. — Электронный ресурс: https://vk.com/video-3519369_163344968
- Бокий Д.И. Нелинейные колебания и ауксетические свойства двумерной решётки. Дисс. на соиск. уч. ст. канд. физ-мат. наук. – Алтайский гос. техн. ун-т им. И.И.Ползунова. – Барнаул, 2016. – На правах рукописи.
- 5. Механизм Саррюса. Электронный ресурс: https://dic.academic.ru/dic.nsf/ruwiki/156213

ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ЖАРОПРОЧНЫХ НЕМАГНИТНЫХ СПЛАВОВ МЕТОДОМ МАЛОУГЛОВОГО РАССЕЯНИЯ НЕЙТРОНОВ НА РЕФЛЕКТОМЕТРЕ-МАЛОУГЛОВОМ СПЕКТРОМЕТРЕ «ГОРИЗОНТ» ИЯИ РАН SANS RESEARCH OF HEAT-RESISTANT NONMAGNETIC ALLOYS AT NEUTRON REFLECTOMETR - SANS INSTRUMENT «GORIZONT» IN INR RAS

Литвин В.С., Бучный Д.А., Столяров А.А., Трунов Д.Н., Аксенов С.Н., Марин В.Н., Поташев С.И., Садыков Р.А. Litvin V.S., Buchnyi D.A., Stolyarov A.A., Trunov D.N., Axenov S.N., Marin V.N., Potachev S.I., Sadykov R.A. *Россия, Институт ядерных исследований РАН, vlitvin@inr.ru*

Установка «Горизонт» на импульсном нейтронном источнике ИН-06 ИЯИ РАН [1] предназначена для исследования двумерных наноструктур, таких как многослойные нанопленки, методом нейтронной рефлектометрии. Благодаря вертикальной плоскости рассеяния можно исследовать жидкие образцы, например пленки на поверхности жидкости. Этот прибор также может быть использован для исследований малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Прибор состоит из 7-метрового изогнутого нейтроновода, автоматических коллиматорных щелей, отклоняющего немагнитного суперзеркала NiMo / Ti c m = 2 (который можно заменить поляризатором) и вибростойкого образца. Установка оснащена двухкоординатным монитором и двухкоординатным нейтронным детектором производства ЛНФ ОИЯИ. Было установлено, что благодаря изогнутому зеркальному нейтроноводу в спектре прямого пучка практически нет быстрых нейтронов.

На нейтронографичесих установках ИЯИ РАН планируется проводить измерения при высоких давлениях «in situ». На установке «Горизонт» с использованием метода МУРН была исследована структура немагнитных сплавов на основе Ni, Mo и Cr. Эти сплавы представляют интерес как материал для изготовления камер высокого давления для исследований в магнитных полях нейтронными методами. Измерение спектров МУРН на образцах таких сплавов необходимо для выбора оптимального материала для изготовления камер. Получены спектры МУРН на жаропрочных сплавах 40HNU (Ni- основной, Cr - 40% и AI - 3,5%) и MoTiC (Mo- основной, Ti - 10%, C - 3%) (рис. 1). Из полученных спектров можно сделать вывод, что сплав MoTiC имеет на два порядка меньшее сечение МУРН по сравнению с 40ХНЮ и, следовательно, предварительнее для использования в нейтронографических измерениях.



Рис. 1. Спектры МУРН на сплавах 40ХНЮ(черн.), МоТіС(красн.).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Litvin V.S., Trounov V.A., Ulyanov V.A. and others// Journal of Physics: Conference Series 2012. Vol. 340 P. 012032.

СОВМЕСТНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ ОЖЕ-СПЕКТРОСКОПИИ И ОПТИЧЕСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ, КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И СПЛАВОВ THE COMBINEDING OF AUGER-SPECTROSCOPY AND OPTICAL EMISSION SPECTROMETRY OF GLOW DISCHARGE TO STUDY THE ELECTRONIC STRUCTURE OF MULTI-LAYER COATINGS, COMPOSITES AND ALLOYS Ломыгин А.Д.², Шулепов И.А.¹, Ботаева Л.Б.²³, Лаптев Р.С.², Наркевич Н.А.¹, Кашкаров Е.Б.², Сыртанов М.С.² Lomygin A.D., Shulepov I.A., Botaeva L.B., Laptev R.S., Narkevich N.A., Kashkarov E.B., Syrtanov M.S. ¹Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, Томск ²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, lomyginanton141@gmail.com ³Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, Томск

При любой модификации твердого тела, будь то имплантация высоко энергетичных ионов, термическая обработка, деформация, легировании и т.д., изменяются энергетические состояния электронов атомов, составляющих твердое тело. Это связано с тем, что атомы меняют своё расположение в кристаллической структуре, изменяется химическое окружение атомов, деформируется кристаллическая структура, по сравнению с исходным состоянием.

Известны работы [1—7] посвященные выявлению зависимостей влияния модификации твёрдого тела на изменение формы спектров, вторичных электронов, включая упруго и дискретно рассеянные электроны, а так же изменению этих спектров в зависимости от угла выхода вторичных электронов.

На примере графика распределения электронов по энергии при вторично электронной эмиссии, изображенного на рис. 1, который широко используется в учебниках и монографиях, кратко рассмотрим строение вторично-электронного спектра.

Упруго рассеянные: пик 1, расположенный при энергии, равной энергии первичного падающего пучка, соответствует упруго рассеянным электронам. Обычно принимается, что этот пик включает в себя электроны, которые могли рассеяться на фононах, поскольку в большинстве приборов столь малые переданные энергии не могут быть зафиксированы.

Не упруго рассеянные: под не упруго рассеянными электронами подразумеваются те, которые потеряли энергию, по крайней мере, в одном акте рассеяния. Пики 2 соответствуют электронам испытавшим дискретные потери энергии при взаимодействии с плазмонами.

Плазмон (квант плазменных колебаний) — псевдочастица, представляющая собой сочетание колеблющихся электронов и связанного с ним электромагнитного поля. Они возникают в твердых телах или вблизи их поверхности из-за колебаний электронов относительно ионов проводимости.



Рис. 1 График распределения электронов по энергии при вторично электронной эмиссии. 1 — пик упруго отраженных электронов; 2 — пики электронов испытавшие дискретные потери энергии при взаимодействии с плазмонами; 3 — участок спектра, демонстрирующий спектр электронов рассеявших энергию в хаотических столкновениях; 4 —пики электронов с характеристическими энергиями, соответствующими элементному составу — оже-электроны; 5 — пик истинно вторичных электронов

Различают объемные и поверхностные плазмоны. Объемные существуют при колебаниях электронов внутри ионной решетки вещества. Поверхностные — это кванты колебаний плотности свободных электронов металла вдоль его границы с диэлектриком. Плазмон является квантом плазменных осцилляций и имеет энергию $\hbar\omega_p$ около 15 эВ. С классической точки зрения плазменная частота определяется осцилляциями валентных электронов в металле по отношению к положительно заряженным остовам атомов [1–3].

Участок спектра 3, это электроны, потерявшие энергию на возбуждение континуума (сплошная среда), обычно дают вклад в бесструктурный спектр, простирающийся от низких энергий до упругого пика. Пики 4 относятся к характеристическим электронам — оже-электроны.

Вторичные электроны: пики 5 соответствуют вторичным электронам. Большинство «истинных» вторичных электронов приводит к возникновению очень интенсивного пика, лежащего при низкой энергии, обычно менее 50 эВ. Предполагается, что они возникают в результате «каскадных» процессов потери энергии первичными высокоэнергетическими электронами.

Оптимизация процессов нанесения покрытий и определение механизмов разрушения покрытий основаны на исследованиях микроструктуры и элементного и химического состава с помощью электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и фотоэлектронной спектроскопии [8].

Однако в этом случае, помимо технологических проблем, связанных с осаждением большого числа слоев, методологические проблемы также возникают в профилировании глубины из-за физических и инструментальных артефактов, которые сопровождают ионное распыление ультратонких и тонких мультислойных покрытий [9]. Тонкопленочный анализ методами профилирования глубины основан на эрозии поверхностей в результате бомбардировки частицами с различной энергией, причем вещество непрерывно удаляется в зависимости от времени бомбардировки. Одним из таких методов является оптическая-эмисионная спектрометрия тлеющего разряда (GD–OES) [10].

Образцы сплава Ti-6AI-4V имели размеры 5x10 мм², толщиной 1 мм. Поверхность шлифовалась и полировалась до шероховатости по $R_a = 0,05$ мкм и промывались, с целью удаления загрязнений. Исследовались образцы сплава Ti-6AI-4V в исходном состоянии и деформированные продольно винтовой прокаткой при 1000 °C

Спектры в форме *N(E)* получены на модернизированном оже-спектрометре 09-ИОС-10 в ИФПМ СО РАН. Энергия электронов 3 кэВ. Площадь анализируемой поверхности 100х100 мкм². С целью исключения случайной погрешности, регистрация спектров проводилась неоднократно, с перерывами в несколько дней. Спектры были получены как среднее из десяти. Погрешность отклонения формы и энергии спектров не превышала 1%. Фон моделировался и вычитался с использованием метода Ширли.

В вакуумной камере образцы устанавливались рядом в одной плоскости, а регистрация спектров производилась в одно время и при одной настройке спектрометра. Перед регистрацией спектров поверхность образцов распылялась до атомарно чистой ионами Ar⁺ энергией 3 кэВ, падающими под углом 70 градусов, относительно нормали к поверхности. В процессе регистрации спектров, с целью исключения адсорбции атомов из остаточной атмосферы, распыление ионами продолжалось, но плотность тока снижалась до оптимальной. Давление в камере анализа поддерживалось на уровне 10⁻⁴ Pa.

На рис. 2 приведены спектры (среднее из пяти спектров) упруго и дискретно рассеянных электронов зарегистрированных в форме *N(E)* при энергии упругого рассеяния 980 эВ, образец находился в фокусе анализатора. Спектры отображены в двух видах где: а — величины интенсивности при регистрации и б — величины интенсивности нормированные на максимум упруго рассеянных электронов.

Сразу следует отметить, что интенсивность спектров от образца в исходном состоянии ниже, чем после продольно винтовой прокатки. Это, скорее всего, связано с тем, что плотность деформированных образцов выше, исходных, а поэтому и потери энергии первичными электронами выше примерно на 4,6 эВ.

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций



Рис. 2 Спектры упруго и дискретно рассеянных электронов, при угле регистрации α = 33 градуса (фокус анализатора) из поверхности сплава Ti-6AI-4V: а – не нормированные на максимум упруго рассеянных электронов (980 эВ). нормированные на максимум упруго рассеянных электронов (980 эВ). продольно винтовой прокатке при 1000 °C

Для более детального анализа изменения спектров рассеяния, экспериментальные спектры были преобразованы следующим образом:

- энергии пиков упруго рассеянных электронов были приведены к нулю (рис. 3),
- спектры были разложены на гауссианы, над каждым пиком обозначена величина энергии потерь (рис. 3),
- гауссианы были проинтегрированы, а результаты оформлены в виде таблиц,
- на рис. 4 отображены составляющие спектров дискретно рассеянных электронов,
- в таблицу сведены интенсивности, энергии пиков и величины потерь энергии составляющих спектров дискретно рассеянных электронов.



Рис. З Пример разложения на составляющие спектра упруго и дискретно рассеянных электронов

Из известных исследований [4—6], следует, что линия \circ соответствует упруго рассеянным электронам. Символами 1s, 2s, 3s, 4s обозначены линии спектров электронов, рассеявших энергию на возбуждение одного, двух, трех и четырех поверхностных плазмонов. Символами 1p, 2p обозначены линии спектров электронов, рассеявших энергию на возбуждение одного и двух объёмных плазмонов.



Рис. 4 Составляющие спектров дискретно рассеянных электронов (энергия упруго рассеянных электронов 730 эВ приведена к нулю: а — исходное состояние Ti-6AI-4V, б — Ti-6AI-4V, подвергнутый продольно винтовой прокатке при 1000 °C.

Из сопоставления результатов, приведенных на рис. 4 и в таблице 1, следует, что происходит трансформация линий спектров, характеризующих потери энергии на объёмных и поверхностных плазмонах, в деформированном образце, по сравнению с исходным. Уже отмечалось выше, что интенсивность линий от деформированного образца больше, по сравнению с исходным. Анализ интенсивностей линий, после нормировки на сумму, показывает, что увеличиваются интенсивности 1s, 3s и 4s, а другие интенсивности уменьшаются. Таким образом, можно сделать вывод, что при деформации происходит перестроение энергетических уровней электронов, а из-за этого изменяется величина рассеяния энергии на плазмонах.

			•					
	Потери энергии дискретно рассеянных электронов							
	48,5	24,7	17,7	15,1	9,7	7,6		
Исколиций	Линии							
исходный	4s	3s	2р	2s	1p	1s		
	Интенсивности пиков							
	0,21	0,24	0,12	0,66	0,26	0,5		
Нормированы на сумму	0,11	0,12	0,06	0,33	0,13	0,25		
	Потери энергии дискретно рассеянных электронов							
	48,5	24,7	16,2	12,9	9,45	7,9		
Поформирорациий	Линии							
деформированный	4s	3s	2р	2s	1р	1s		
	Интенсивности пиков							
	0,51	0,53	0,07	0,2	0,02	1,1		
Нормированы на сумму	0,21	0,22	0,03	0,08	0,01	0,45		

Таблица 1. Интенсивности, энергии пиков и величины потерь энергии составляющих спектров дискретно рассеянных электронов
Таким образом следует, что при деформации происходит перестроение энергетических уровней электронов, а из-за этого изменяется энергия плазмонов. Это можно объяснить тем, что происходит перестройка кристаллической решётки при деформации, когда атомы меняют своё положение. Обработка при T=1000 °C поперечно-винтовой прокаткой сильно уменьшает параметр решетки *a* = 0,3191 сплава, по сравнению с его значением в равновесном исходном состоянии *a* = 0,3232 [7].

Мультислойное покрытие CrN/ZrN осаждались методом магнетронного распыления на подложку из нержавеющей стали 08X18H10T. Общая толщина полученного покрытия составила 17–18 мкм.

Тонкопленочный анализ методами профилирования глубины основан на эрозии поверхностей в результате бомбардировки частицами с различной энергией, причем вещество непрерывно удаляется в зависимости от времени бомбардировки. Одним из таких методов является оптическая-эмисионная спектрометрия тлеющего разряда (GD–OES) [3].

Одним из недостатков, влияющих на искажение профиля распределения интенсивностей по глубине, является эффект кратера. Когда из-за неоднородности плотности плазмы в анодной трубке и из-за того, что ионы аргона, находящиеся у края анода, изменяют свою траекторию на 3~5° от прямолинейного движения, происходит неравномерное распыление поверхности образца.

Авторами предложен способ корректировки профилей распределения интенсивностей свечения элементов, когда подбирается аппроксимирующая искажение профиля зависимость, в данном случае, использовалась экспоненциальная зависимость:

(1)

$$y = (y_0 + Ae^{R_0 x}) + Z_0$$

Пример аппроксимирующей кривой показан на рис. 5, а. После подбора параметров *y_o*, *A*, *R_o*, *Z* получали кривую 2, которая наиболее точно описывала огибающую исходной зависимости распределения интенсивности. Затем кривую 1, в данном случае, делили на экспоненциальную зависимость 2 и умножали на коэффициент *K*, который подбирали так, чтобы интенсивность соответствовала первому распыленному слою. Эту процедуру использовали для всех элементов.

Для количественного анализа покрытий использовалась оже-спектроскопия (ОЭС). Концентрации определялись методом элементной чувствительности. На рис. 5, б изображены оже-спектры исследуемого покрытия. Спектры были получены на двух поверхностных слоях CrN и ZrN. Эти спектры использовались для того, чтобы пересчитать интенсивность свечения в атомную концентрацию профилей распределения элементов.



Рис. 5 а — пример корректировочной кривой 2 после аппроксимации линии свечения элементов 1, б — оже-спектры покрытия CrN/ZrN

В результате качественного анализа химического состава покрытий, распределения слоев был получен исходный профиль распределения элементов в покрытии CrN/ZrN, изображенный на рис. 6, а. Как видно из рис. 6, а, интенсивности свечения элементов снижаются при приближении к подложке, что связано с различными физическими и инструментальными артефактами, одним из которых является «эффект кратера» [11]. Скорректированный и пересчитанный в концентрации профиль распределения изображен на рис. 6, б. Как видно из рис. 6, б, концентрации каждого слоя одинаковые, что говорит об устранении влияния на профиль распределения элементов инструментальных артефактов.



Рис. 6 а — исходные профили распределения элементов в покрытии CrN/ZrN, б — профили распределения концентраций элементов по глубине покрытия CrN/ZrN

Проведено исследование изменения спектров упруго и дискретно рассеянных электронов в сплаве Ti-6AI-4V подвергнутом продольно винтовой прокатке при 1000 °C, в сравнении с исходным состоянием. Отличия в спектрах позволили выявить изменение электронной подсистемы. Эти изменения отражаются на формировании объёмных и поверхностных плазмонов, при возбуждении приповерхностной области пучком электронов.

Рассмотренный метод позволяет получать дополнительную информацию об изменение энергетических состояний электронов в валентной зоне и зоне проводимости сплавов подвергнутых деформации.

В результате данной работы была показана возможность устранения влияния на профиль распределения элементов некоторых физических и инструментальных артефактов, скорректирован исходный спектр после учета неравномерности распыления. Также продемонстрированы возможности определения концентраций элементов из интенсивностей свечения элементов в используя комплекс методов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФПМ СО РАН, проект III.23.1.1. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского научного фонда (проект РНФ № 18-19-00198 от 26.04.2018).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. Электронная спектроскопия [и др.]. 1971.
- 2. Фирмэнс Л., Вэнник Дж., Декейсер В. Электронная и ионная спектроскопия твердых тел. Пер. с англ. / Под ред. В.И. Раховского. М.: Мир, 1981. 468 с.
- 3. Фелдман Л., Майер Д. Основы анализа поверхности и тонких пленок. Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 344 с.
- 4. Афанасьев В. П. и др. Отражение электронов килоэлектронвольтных энергий от многослойных поверхностей //Журнал технической физики. 2002. Т. 72. №. 11. С. 100-108.
- 5. Бронштейн И.М., Пронин В.П., Хинич И.И., Чистотин И.А. Спектроскопия упругого отражения электронов как эффективный метод диагностики поверхности твердого тела // Известия РГПУ им. А.И. Герцена: Научный журнал: Физика. 2006. № 6 (15). С. 151–165.

- Паршин А.С. Спектроскопия неупруго отраженных электронов твердотельных наноструктур элементарных полупроводников, магнитных металлов и их соединений. Дис. д-ра физ.-мат. наук. Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, Красноярск, 2017.
- 7. Панин В.Е., Шулепов И.А., Панин А.В., Перевалова О.Б., Власов И.В. Влияние наномасштабных мезоскопических структурных состояний, связанных с кривизной кристаллической решетки, на механическое поведение титанового сплава Ti-6AI-4V//Физ. мезомех. 2019. T. 22. № 6. C. 14-23.- DOI: 10.24411/1683-805X-2019-16002
- 8. Chang Y. Y. et al. High temperature oxidation resistance of CrAISiN coatings synthesized by a cathodic arc deposition process //Journal of Alloys and Compounds. 2008. T. 461. №. 1-2. C. 336-341.
- 9. Tolstoguzov A. B. Multilayer thin-film coatings based on chromium nitride and aluminum nitride: Comparative depth profiling by secondary ion mass spectrometry and glow-discharge optical emission spectrometry //Journal of Analytical Chemistry. – 2010. – T. 65. – №. 13. – C. 1370-1376.
- 10. Нехин М., Кузнецов А., Шапон П. Спектрометр тлеющего разряда PROFILER-2-мощный аналитический инструмент послойного анализа материалов //Аналитика. 2012. №. 4. С. 34-43.
- Efimova V., Hoffmann V., Eckert J. Sputter crater formation in the case of microsecond pulsed glow discharge in a Grimm-type source. Comparison of direct current and radio frequency modes //Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2012. – T. 76. – C. 181-189.

РАЗРАБОТКА НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ К АНАЛИЗУ ЭФФЕКТИВНОСТИ ТЕХНОЛОГИЙ ОБРАБОТКИ КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC AND METHODOLOGICAL APPROACHES TO ANALYSIS OF EFFICIENCY OF TECHNOLOGIES FOR PROCESSING CERAMIC COMPOSITE MATERIALS

Мамай И.Б.¹, Проничкин С.В.²

Mamay I.B., Pronichkin S.V.

¹ Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», ipmamay@yandex.ru 2 Россия, Федеральный исследовательский центр «Информатика и управление» Российской академии наук, pronichkin@mail.ru

Эффективность работы предприятия по обработке керамических композиционных материалов обусловлена сложным взаимодействием многочисленных факторов, таких как: ритм выпуска; энергозатраты; рабочая сила; оборудование; используемое сырье и т.д. Совокупность факторов, охватываемых методом обработки, используемого сырья и материалов, осуществляемых в процессе производства составляют понятие технологии.

Современная промышленность применяет для обработки керамических материалов различные технологии, которые можно разделить на два больших класса [1, 2, 3]: механические и физико-механические.

В настоящее время наибольшее распространение получили технологии на основе механического способа обработки, такие как скалывание, резание и ударное разрушение, которые до настоящего времени являются наиболее распространенными.

Среди физико-технических способов обработки керамических материалов нашли широкое применение технологии обработки термореактивными газовыми горелками, токами высокой частоты, высокоскоростной водяной струей и плазменного разрушения.

Задача выбора эффективной технологии обработки керамических композиционных материалов является многокритериальной и означает, что в ходе её реализации соблюдаются все необходимые ограничения технического, экологического, социального, финансового и другого характера. Показатели оценки эффективности технологии обработки керамических композиционных материалов могут представлять собой набор индикаторов различного характера. Они могут выражаться как в качественной, так и количественной форме. Однако, только использование качественных показателей позволяет получить всестороннюю оценку эффективности. Качественный подход решения задачи выбора эффективной технологии обработки керамических композиционных материалов позволяет преодолеть сложность такой задачи, которая заключается в отсутствии методов получения объективных количественных измерителей таких показателей как вклад разрабатываемой технологии в основное направление предприятия, вероятность успеха в реализации технологии, приращение уровня готовности технологии за планируемый период. Такая задача может быть решена введением целостной системы оценки уровней готовности технологий, включающей не только собственно оценку, но и вопросы системной интеграции технологии. Таким образом, преимуществом качественных показателей является возможность получения более широкой оценки за счет того, что оценка формулируется не в виде одного или нескольких количественных характеристик, а в виде качественного описания. В частности, в мировой практике нашла широкое применение шкала уровня готовности технологий [4], которая представляет собой набор критериев для оценки эффективности технологии с точки зрения её внедрения, начиная от идеи и заканчивая готовым прототипом. Шкала уровня готовности позволяет последовательно сравнить степень готовности различных технологий по множеству критериев. Причем на любом из уровней готовности технологии используются коллективные экспертные оценки.

В качестве математического обеспечения обработки экспертных оценок предлагается использовать мультимножества. Теоретическая модель мультимножества наиболее подходит для структуризации и анализа совокупности объектов, которые описываются многими вербальными признаками, а также могут присутствовать в нескольких версиях. Для обработки экспертных оценок предлагается использовать совместно значения коэффициентов согласованности для подгрупп экспертов, и стремиться к их суммарной максимизации в то же время, чтобы согласованность в подгруппах не сильно отличалась. Каждая технология оценивается каждым экспертом по многим критериям, поэтому осуществляется выделение подгрупп экспертов с согласованными мнениями по всем критериям с учетом их важности. Разработано программное обеспечение, реализующее описанные подходы.

Разработанное математическое и программное обеспечение применялось для решения задачи выбора наилучшей технологии для обработки керамических композиционных материалов. Оценка производилась с привлечением семи экспертов по таким критериям как: степень поддержки программы разработки технологии; результативность теоретических и эмпирических проектных решений; полнота базовых элементов технологии; возможности совершенствования технологии и др. В качестве оптимального варианта выбрана технология электроэрозионной обработки.

Электроэрозионная обработка (ЭО), также известная как искровая обработка, искровая эрозия, представляет собой процесс изготовления металла, при котором желаемая форма получается с помощью электрических разрядов (искр). ЭО - это управляемый процесс эрозии металла, при котором металл удаляется с помощью электрической искры, применяемой в качестве режущего инструмента. Такой бесконтактный процесс полностью снижает механическое напряжение и вибрацию во время обработки [5]. Композиционные материалы с керамических композиционных материалов по своей природе не проводят электрический ток [7]. Керамические композиционных материалов по своей природе не проводят электрический ток [7]. Керамические композиты, полученные методом спекания с помощью искровой плазмы и горячим прессованием, обладают диапазоном высоких температур [8]. Для обработки очень твердых материалов медь является лучшим электродом [9].

940

Задача выбора параметров ЭО керамических композитов с использованием медного электрода является многокритериальной. Предлагается использовать следующие параметры: сила тока; напряжение искрового разрядника; продолжительность импульса; длительность паузы обработки. В качестве технологических критериев ЭО используются: скорость стирания материала, скорость стирания электрода и шероховатость обработанной поверхности. Для определения взаимосвязи между различными входными параметрами обработки и их откликами по критериям, а также идентификации значимости связанных факторов предлагается использовать набор статистических и математических процедур эмпирического моделирования, а именно метод расчёта на основе поверхности отклика. Метод состоит из шести шагов: определение входных параметров и выходных характеристик, выбор плана эксперимента, проведение регрессионного анализа с помощью квадратичной модели, проведение дисперсионного анализа для оценки параметров и их корреляции, которая существенно влияет на отклик модели, оценка квадратичной модели, многокритериальная оптимизация параметров, проведение подтверждающего эксперимента и проверка ожидаемых характеристик производительности.

В качестве методологической основы многокритериальной оптимизации параметров ЭО предлагается использовать метод агрегирования и ранжирования альтернатив относительно многопризнаковых идеальных ситуаций. Метод позволяет выбрать оптимальное решение среди большого количества альтернатив, которые имеют наибольшее расстояние от наихудшего решения и кратчайшее расстояние к наилучшего решения. Все выходные факторы классифицируются как полезные, то есть чем выше значение - тем лучше. В качестве математического обеспечения обработки результатов эксперимента предлагается использовать мультимножества [10, 11, 12].

Мультимножества использовались для структуризации совокупности вариантов, которые описывают результаты проведенных экспериментов. Оценка технологии ЭО керамических композитов представляется как совокупность групп элементов $Ai = \{r_{Ai}(x) \circ x | x \in X, r_{Ai} \in Z_+\}$, где $r_{Ai} : X \to Z_+ = \{0, 1, 2, ...\}$ - функция кратности мультимножества, определяющая число вхождений параметров $x_i \in X_i$ в мультимножество Ai, по результатам і -го эксперимента. Проведены вычисления совместных значений коэффициентов согласованности проведенных экспериментов, а также их суммарная максимизация с учетом органичений на согласованность и воспроизводимость результатов экспериментов. Необходимо каждый набор параметров ЭО керамических композитов представить виде мультимножества $Ai = \left\{ r_{Ai}(x_1^1) \circ x_1^1, \dots, r_{Ai}(x_1^{h1}) \circ x_1^{h1}, \dots, r_{Ai}(x_m^1) \circ x_m^1, \dots, r_{Ai}(x_m^{hm}) \circ x_m^{hm} \right\}.$ Задать наилучшие и наихудшие опорные параметры в виде мультимножеств A^+ и A^- . Задать расстояние между параметрами технологии ЭО керамических композитов $d(A,B) = m(A\Delta B) = \sum_{s=1}^{m} w_s \sum_{s=1}^{h_s} |r_A(x_s^{es}) - r_B(x_s^{es})|$. Упорядочить варианты по увеличению расстояния от наилучшего решения A^+ . Вариант параметров технологии ЭО керамических композитов A_i считается предпочтительнее варианта параметров технологии ЭО керамических композитов A_i $(A_i \succ A_i)$, если $d(A^+, A_i) < d(A^+, A_i)$. Разработано программное обеспечение, реализующее описанные подходы. Определены оптимальные параметры технологии ЭО керамических композитов для улучшения всех критериев, на основе значения индекса близости К наилучшему решению $l^+(A_i) = d(A^+, A_i) / \left[d(A^+, A_i) + d(A^-, A_i) \right]$ проранжированы альтернативы.

Разработанное математическое и программное обеспечение применялось для решения задачи выбора наилучших параметров технологии ЭО для обработки функциональных керамических композитов. Применение предлагаемого математического и программного обеспечения на основе метрических пространств мультимножеств позволяет более адекватно, чем в случае применения существующих подходов, структурировать

и провести анализ совокупности параметров технологии ЭО керамических композитов, которые описываются многими признаками и присутствуют в нескольких версиях.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-010-00322.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Singh B., Goel R. Engineering Rock Mass Classification. NY: Wiley, 2011.
- 2. Ulusay R. The ISRM suggested methods for rock characterization, testing and monitoring. NY: Springer, 2015.
- 3. Zhu H., Li X., Zhuang X. Recent advances of digitization in rock mechanics and rock engineering // Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering, Vol. 3, 2011, P. 220–233.
- 4. Altunok T., Cakmak T. A technology readiness levels (TRLs) calculator software for systems engineering and technology management tool // Advances in Engineering Software, Vol. 41, 2010, P. 769–778.
- 5. Suzuki T., Kobayashi S. Mechanisms of TiC layer formation on high speed steel by a single pulse in electrical discharge machining // Electrochimica Acta, Vol. 114, 2013, P. 844–850.
- 6. Mansour R., Maillet E., Morscher G. Monitoring interlaminar crack growth in ceramic matrix composites using electrical resistance // Scripta Materialia, Vol. 98, 2015, P. 9–12.
- 7. Fuertes V., Cabrera M., Seores J. Hierarchical micro-nanostructured albite-based glass-ceramic for high dielectric strength insulators // Journal of the European Ceramic Society, Vol. 38, 2018, P. 2759–2766.
- 8. Seifert M., Motz G. Synthesis and high-temperature oxidation of a polymer-derived Mo-SiN based ceramic composite // Journal of the European Ceramic Society, Vol. 36, 2016, P. 3601–3606.
- 9. Alami A., Aokal K. Facile preparation of graphene coated copper electrodes via centrifugal milling for capacitive deionization applications // Desalination, Vol. 446, 2018, P. 51–58.
- 10. Girish K. Multiset topologies induced by multiset relations // Information Sciences, Vol. 188, 2012. P. 298–313.
- 11. John S. Relations and functions in multiset context // Information Sciences, Vol. 179, 2009, P. 758–768.
- 12. Meagher K., Purdy A. Intersection theorems for multisets // European Journal of Combinatorics, Vol. 52, 2016, P. 120–135.

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ ПЛАТИНА (II) — РУБЕАНОВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА — СУЛЬФОНОЛ

STUDY OF COMPLEXING IN THE SYSTEM PLATINUM (II) - DITHIOOXAMIDE - SULFONOL

Мельник Е.А., Холмогорова А.С., Неудачина Л.К[.]

Melnik E.A., Kholmogorova A.S., Neudachina L.K.

Россия, Уральский федеральный университет, ea-melnik@mail.ru

Известно, что при сорбции ионов платины (IV) с помощью серусодержащих носителей происходит восстановление платины (IV) до платины (II) [1]. В предыдущих работах нами изучено комплексообразование в системе платина (IV) — рубеановодородная кислота (РВК) — сульфонол и обнаружено, что на спектрах поглощения данных растворов наблюдается несколько пиков поглощения. Это свидетельствует о присутствии в системе нескольких комплексных ионов. Установлено, что на их образование оказывает сильное влияние кинетический фактор. Процесс полного связывания металла в комплекс происходит только на 14 сутки после приготовления раствора. Нами сделано предположение, что как при сорбции, так и при комплексообразовании в растворе происходит восстановление иона металла, что и является лимитирующей стадией реакции комплексообразования. Для подтверждения присутствия иона металла в комплексе в двухвалентном состоянии в настоящей работе исследовано комплексообразование в системе платина (II) – PBK – сульфонол.

Из литературы [2] известно, что восстановить Pt (IV) до Pt (II) способна щавелевая кислота. Для того чтобы определить минимальное количество щавелевой кислоты, способствующее полному протеканию реакции восстановления, были приготовлены растворы с разным соотношением иона металла и щавелевой кислоты. По полученным спектрам можно сделать вывод, что независимо от концентрации восстановителя в растворе положение пиков и величина оптической плотности не меняется в первый день, на спектрах наблюдается два пика при λ = 211 нм и λ = 262 нм. Из литературных источников [2] известно, что абсорбция при λ = 262 нм соответствует поглощению комплекса PtCl₆²⁻, поэтому по нему можно судить о протекании реакции восстановления иона металла. Также в работе [3] показано, что комплексный ион PtCl₄²⁻ при данной длине волны светопоглощения не имеет.

Спустя 12 суток величина оптической плотности при λ = 262 нм уменьшается в 2 раза для раствора с отношением компонентов 1 : 2 — в 3 раза, для остальных растворов, где концентрация щавелевой кислоты гораздо больше поглощение при данной длине волны становится незначительным, из чего можно сделать вывод, что в данных условиях в системе отсутствуют хлоридные комплексы платины (IV). Определено, что переход Pt⁴⁺ → Pt²⁺ происходит на 12 сутки при соотношении ионов металла и щавелевой кислоты 1 : 4.

Далее приготовили два одинаковых раствора, в состав которых входили такие компоненты как растворы платины (IV), РВК и сульфонол, к одному из полученных растворов добавили навеску щавелевой кислоты и сняты спектры поглощения готовых растворов спустя разные отрезки времени (см. рисунок 1).

На рисунке 1 наблюдаются пики поглощения при λ = 370 нм и λ = 470 нм. В данном случае при одинаковых концентрациях исходных компонентов заметна разница в величине оптической плотности: во всех случаях для раствора с платиной (II) наблюдается большее значение оптической плотности, чем для системы с платиной (IV). Также из рисунка 1а видно, что спустя два часа после смешения компонентов на спектрах поглощения раствора пик при λ = 470 нм отсутствует, но ярко выражен максимум при λ = 370 нм на спектрах раствора с платиной (II). Этот экспериментальный факт свидетельствует о повышении скорости реакции комплексообразования рубеаната платины и доказывает протекание реакции восстановления платины (IV) до платины (II) при реакции с PBK.



Рис.1 Спектры поглощения систем 1 — PBK — платина (IV) — сульфонол — щавелевая кислота; 2 — PBK — платина (IV) — сульфонол спустя разные промежутки времени: а) 2 часа, б) 5 часов, в) 2 суток. $C_R = 10^4$ моль/дм³, $C_M = 10^4$ моль/дм³, $P_{сульфонол} = 0,5\%$

Об этом также свидетельствуют результаты эксперимента, в котором были приготовлены два раствора PBK – платина (IV) – щавелевая кислота с разной концентрацией последнего компонента: 10^{-4} моль/дм³ и $2 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Получены спектры поглощения этих растворов спустя разные промежутки времени, которые подтверждают, что в течение первых 10 минут после смешения компонентов на спектре растворов присутствует два пика поглощения, оптическая плотность для раствора 1 при λ = 495 нм больше, чем для раствора 2. Тем не менее, спустя 3 часа значения оптической плотности резко увеличиваются у раствора с избытком щавелевой кислоты, а полоса максимального светопоглощения претерпевает гипсохромный сдвиг от 495 нм до 470 нм. Полученные результаты указывают на то, что в первые минуты начала реакции в растворе, в котором концентрация восстановителя и иона металла одинакова, присутствует платина (IV). Спустя некоторое время происходит восстановление, и уже оба раствора имеют максимум светопоглощения при λ = 470 нм, в реакцию с PBK вступает платина (II).

В ходе работы нами доказано, что платина (IV) вступая в реакцию комплексообразования с PBK, вначале восстанавливается до платины (II) и уже восстановленные ионы координируют вокруг себя лиганды.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Qu R., Sun C., Ji C., Syntheses and characterization of polystyrene-supported 2,5-dimercapto-1,3,4thiodiazole and its sorption behavior for Pd (II), Pt (IV), and Au (III)//Journal of Applied Polymer Science, 2006,V. 101. № 1. P. 631–637.
- Гинзбург С. И., Езерская Н. А., Прокофьева И. В., Аналитическая химия благородных металлов. М. : Наука, 1964. – 616 с.

3. Kirkland J. J., Yoe J. H., Ultraviolet spectrophotometric determination of platinum//Analytica Chimica Acta. 1953, V. 9. P. 441–445.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЛАСТИФИКАЦИИ И ВСПЕНИВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА ЕХРЕРІМЕНТАL STUDY OF PLASTIFICATION AND FOAMING OF POLYMER MATERIALS IN SUPERCRITICAL CARRON

EXPERIMENTAL STUDY OF PLASTIFICATION AND FOAMING OF POLYMER MATERIALS IN SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

Минаева С.А.¹, Епифанов Е.О.¹, Минаев Н.В.¹, Попов В.К.¹, Зимняков Д.А.² Minaeva S.A., Epifanov E.O., Minaev N.V., Popov V.K., Zimnyakov D.A. ¹ Россия, ИФТ ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, minaeva.svetlana@gmail.com ² Россия, СГТУ имени Гагарина Ю.А., zimnykov@mail.ru

Разработана экспериментальная система и проведено исследование направленное на развитие новых подходов к адекватному теоретическому описанию физических процессов зарождения и формирования структур в неравновесных системах типа «полимер — сверхкритический флюид» в реальном масштабе времени на различных стадиях их развития, начиная от стадии пластификации с последующей нуклеацией до стадии стеклования вспененной полимерной матрицы.

Технологии, основанные на использовании сверхкритических флюидов (СКФ), в настоящее время широко применяются для реализации и исследования разнообразных физико-химических процессов [1]. Уникальные свойства сверхкритического диоксида углерода (скСО₂) (давление выше 7.4 МПа, температура выше 31°С), такие как высокая скорость диффузии и способность выступать в качестве достаточно сильного неполярного растворителя, используются, в частности, для высокоэффективной экстракции различных химических соединений, а также импрегнации и модификации аморфных и аморфно-кристаллических полимеров. Особый интерес представляет возможность проводить модификацию пластифицирующихся в среде скСО₂ полимерных материалов, которые после сброса давления, формируют в процессе их вспенивания пористые микро- и макроструктуры с заданными параметрами. Изменяя параметры среды скСО₂, можно получать высокопористые (≥60 об.%) структуры с различной архитектоникой из биосовместимых полимерных материалов, которые могут быть использованы в качестве биорезорбируемых матриц для биомедицинских применений [2].

Однако, в области СКФ синтеза высокопористых функциональных материалов к настоящему времени сложилась несколько парадоксальная ситуация, обусловленная существенным отставанием уровня диагностики в реальном масштабе времени неравновесных физических процессов в синтезируемых средах на микроскопическом уровне, а также уровня теоретического описания этих процессов от современных достижений в области разработки и практического применения подобных технологий. В подавляющем большинстве работ исследование элементарных физических процессов, протекающих в подобных системах, производится на сугубо качественном уровне. Настоящая экспериментальная работа направлена на проведение систематических экспериментальных исследований влияния технологических параметров СКФ-синтеза (начальных значений температуры и давления в системе, а также параметров процесса сброса давления) для биосовместимых полимеров на морфологию создаваемых из них биорезорбируемых матриц. В том числе анализируется влияние и на такие важные функциональные характеристики с точки зрения применений в регенеративной медицине и тканевой инженерии, как доля связанных пор в матрице. В докладе представлена разработанная и собранная в лабораторных условиях экспериментальная система, включающая комплекс оптических методов диагностики структуры и физико-механических свойств обрабатываемых в скСО₂ полимерных образцов в реальном масштабе времени [3].



Рис. 1 Внешний вид экспериментальной системы (слева) и реактора высокого давления (справа)

Установка (рис. 1) состоит из следующих основных элементов: системы напуска CO₂ (1), оптического реактора высокого давления (2), системы видеорегистрации (3), системы контроля давления и температуры внутри реактора (4). Оптический реактор высокого давления является модификацией разработанного ранее нами модульного реактора высокого давления [4]. В центральной части реактора по гексагональной схеме расположены шесть оптических портов, в модулях крышки и дна реактора также установлены по одному оптическому порту. Такая компоновка реактора позволяет получить максимальное количество портов для проведения исследований различных процессов в среде скCO₂ с одновременным использованием нескольких оптических методов диагностики [5]. В нижней части реактора имеется шесть портов высокого давления для подключения датчиков, клапанов, линий напуска и спуска. Для регистрации параметров среды скCO₂ внутри реактора высокого давления используются датчик давления и термопара К-типа, подключаемые к цифровому измерителю ТРМ200 (ОВЕН, Россия), с помощью которого измеряются давление и температура с необходимой периодичностью.

Используемые терморегуляторы, а также измерители температуры и давления были подключены к облачному сервису OwenCloud, что позволяло проводить измерения в автоматическом режиме. С помощью модулей подсветки, изготовленных из светодиодных лент, достигается равномерное освещение внутреннего объем реактора высокого давления прямым и рассеянным светом для получения четких и контрастных изображений.

Эксперименты по исследованию процесса вспенивания полимерных образцов проводились следующим образом. Подготовленные образцы в стеклянной оправке, заполненной полилактидом PDL 04 (Corbion, Netherlands), фиксировались на металлическом держателе с помощью металлических упоров и капли клея на основе цианоакрилата. После этого, держатель с образцом помещался в предварительно разогретый реактор высокого давления, который после этого герметизировался. Затем, в течение 5-10 минут (в зависимости от выбранной плотности диоксида углерода) происходил постепенный напуск CO₂ до необходимых значений. Стандартное время выдержки образцов в стационарных условиях после окончания процесса напуска давления обычно составляло 30-45 минут. Однако, при низкой плотности скCO₂ образцы приходилось выдерживать дольше (порядка одного часа), чтобы CO₂ заведомо продиффундировал в весь объем полимера.

После выдержки всей системы в течение заранее выбранного времени, синхронно открывался дозировочный спускной вентиль, запускалась видеозапись одновременно с двух цифровых видеокамер, запускалась регистрация значений температуры и давления в реакторе, на компьютере запускалась программа - «таймер» времени обратного отчета. Пример изображений, получаемых с камер в процессе эксперимента, показан на рисунке 2.



Рис. 2 Пример изображений, полученных в процессе вспенивания. Начальные условия вспенивания P = 14 МПа, T = 37°С, время регистрации кадров — 25 минут с начала сброса давления

Компьютерная программа показывала расчетное значение давления, которое должно быть в текущий момент времени в реакторе, обеспечивающее одинаковую скорость сброса на протяжении всего процесса декомпрессии. При необходимости, с помощью регулировочного винта, в ручном режиме, скорость сброса слегка корректировалось для соответствия расчетным значениям. По окончании сброса, реактор открывался, образец извлекался из держателя и маркировался. Примеры полученных образцов показаны на рисунке 3.



Рис. З Фотография вспененных образцов из полилактида.

На основе проведенных экспериментов созданы и апробированы теоретические модели для количественного описания эволюции микро- и макроструктур в неравновесных системах на основе СКФпластифицированных полимерных материалов при реализации различных сценариев изменения внешних условий (в частности, давления пластифицирующего СКФ агента) [6]. Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-29-06024 мк) в части исследования процессов вспенивания полимерных материалов и Министерства науки и высшего образования в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ "Кристаллография и фотоника" РАН в части развития новых сверхкритических технологий для задач фармации.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Eckert C.A., Knutson B.L., Debenedetti P.G. Supercritical fluids as solvents for chemical and materials processing // Nature. Nature Publishing Group, 1996. Vol. 383 № 6598. P. 313.
- Timashev P.S., Vorobieva N.N., Minaev N. V., Piskun Y.A., Vasilenko I. V., Lakeev S.G., Kostyuk S. V., Lunin V. V., Bagratashvili V.N. Formation of porous matrices from lactide and ε-caprolactone copolymers in supercritical carbon dioxide medium // Russ. J. Phys. Chem. B. - 2016. - Vol. 10 - № 8. - P. 1195–1200.
- 3. Epifanov E.O., Minaeva S.A., Zimnyakov D.A. An Apparatus for Research on Processes of Plasticization and Foaming of Polymeric Materials in Supercritical Media // Instruments Exp. Tech. 2020. Vol. 63 № 5. P. 773–775.
- 4. Минаев Н.В., Минаева С.А., Юсупов В.И. Скф-Минилаб Установка Для Исследования Физико-Химических Процессов в Среде Сверхкритических Флюидов // Приборы и Техника Эксперимента. -2019. - № 1. - Р. 147—149.
- 5. Zimnyakov D.A., Bagratashvili V.N. Optical Technologies in the Studies of Supercritical Fluidic Multiphase Systems // Vestn. RFFI. 2017. Vol. 1 № 1. P. 52–63.
- 6. Zimnyakov D., Zdrajevsky R., Minaev N., Epifanov E., Popov V., Ushakova O. Extreme Foaming Modes for SCF-Plasticized Polylactides: Quasi-Adiabatic and Quasi-Isothermal Foam Expansion // Polymers (Basel). - 2020. - Vol. 12 - № 5. - P. 1055.

ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В БЕССВИНЦОВЫХ СЕГНЕТОАКТИВНЫХ КЕРАМИКАХ НА ОСНОВЕ НИОБАТОВ НАТРИЯ — КАЛИЯ — КАДМИЯ (АППРОКСИМИРУЮЩАЯ МОДЕЛЬ, ЭВОЛЮЦИЯ Р-Е ПЕТЕЛЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ГИСТЕРЕЗИСА)

HYSTERESIS PHENOMENA IN LEAD-FREE FERROACTIVE CERAMICS BASED ON SODIUM-POTASSIUM-CADMIUM NIOBATES (APPROXIMATING MODEL, THE EVOLUTION OF THE DIELECTRIC HYSTERESIS LOOPS)

Мойса М.О., Андрюшин К.П.

Moysa M.O., Andryushin K.P.

Россия, Научно-исследовательский институт физики Южного федерального университета, e-mail: maksim.moysa@mail.ru

Основу подавляющего большинства сегнетоактивных материалов составляют твердые растворы (TP) системы ЦТС (Pb(Ti, Zr)O₃). Однако, принятые в последние десятилетия законодательные Директивы [1] вынуждают исследователей искать альтернативные основы, способные заменить токсичные Pb-содержащие среды. Наиболее подходящими кандидатами являются керамики на основе ниобатов щелочных металлов.

В данной работе в качестве объектов исследования выступили TP системы (1-x-y) NaNbO₃ – *x*KNbO₃ – *y*CdNb₂O₆ с y= 0.05, *x*= 0.05÷0.65, Δx = 0.05.

Показано, что семейство петель гистерезиса может быть описано функцией, обратной системе обобщённых трансцендентальных уравнений в параметрической форме [2]:

$$P = \frac{b_y}{b_x^n} E^n \pm \frac{E_c}{b_x^m} \sqrt{(b_x^2 - E^2)^m}$$

где E_c - величина коэрцитивного поля; E и P - координаты осей внутреннего поля и поляризации сегнетоэлектрика; b_{x}, b_{y} - координаты точки насыщения; m, n- целые числа (выбираются в зависимости от типа и кривизны петли диэлектрического гистерезиса);

С помощью приведенного выражения в работе проанализированы петли диэлектрического гистерезиса ТР анализируемой системы с *x*=0.20÷0.55. При *x* < 0.20 *P*-*E* петли не поддерживаются аналитической моделью для аппроксимации петель гистерезиса. Последнее обусловлено, тем что при указанных концентрациях *P*(*E*) петли не формируются ввиду высокой проводимости.

В рамках модели [2] при подгоночных коэффициентах n = 1, m = 3 P(E) зависимости классифицируется как петли диэлектрического гистерезиса типа «Лист», что характерно, как оказалось, для TP с x=0.20÷0.35. При коэффициентах n = 3, m = 1 типом P(E) зависимостей являются классические сегнетоэлектрические петли, что в нашем случае реализуется при x=0.40÷0.55.

Таким образом, данное исследование подтверждает, что вышеуказанную модель можно использовать для прогнозирования гистерезисных явлений в сегнетоэлектриках описанного типа.

Research was financially supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (State assignment in the field of scientific activity, Southern Federal University, 2020

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Directive 2002/95/EU, 2011/65/EU of the European Parliament and of the Council on the restriction of the use of certain hazardous substances in electronic equipment. // Official Journal of the European Union. L. 37. 2003. V. 46. PP. 19-23, L. 174. 2011. V.54. P.88.
- 2. R.V. Lapshin. Analytical model for the approximation of hysteresis loop and its application to the scanning tunneling microscope // Review of Scientific Instruments Vol. 66, No. 9 (1995).

ЭФФЕКТИВНАЯ МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ EFFECTIVE METHODOLOGY AND RESULTS OF STUDYING THE STATES AND CHARACTERISTICS OF HYDROGEN IN CARBON AND METALLIC MATERIALS AND NANOMATERIALS

Нечаев Ю.С.¹, Александрова Н.М.¹, Шурыгина Н.А. ¹, Черетаева А.О.², Денисов Е.А.³

Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Denisov E.A.

¹ Россия, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва, yuri1939@inbox.ru

² Россия, НИИ Прогрессивных технологий, ТГУ, г. Тольятти, alice_raduga@mail.ru

³ Россия, СПбГУ, г. Санкт-Петербург, denisov70@bk.ru

Разработана и применена методология [1-3] эффективной аппроксимации и интерпретации спектров термодесорбции водорода в углеродных наноструктурах, графитных материалах и сталях. Методология основана на определенной аппроксимации симметричными гауссианами термодесорбционных спектров (ТДС) водорода, полученных с использованием одной скорости нагрева, и соответствующей обработке гауссианов (в приближении как реакции первого порядка, так и реакции второго порядка). Это позволяет определить (с удовлетворительной точностью для дальнейшего физического анализа) из таких ТДС данных значения энергий активации и

предэкспоненциальных факторов констант скорости процессов десорбции, отвечающих основным ТДС пикам с разными температурами максимальной скорости десорбции водорода. Методология содержит несколько последовательных этапов ее реализации, в том числе использование нескольких «критериев истинности» и окончательной проверки и/или уточнения результатов с помощью методов численного моделирования [3]. Методология позволяет раскрыть атомные механизмы и физику основных процессов десорбции путем термодинамического анализа полученных характеристик пиков и сопоставления с соответствующими независимыми экспериментальными и теоретическими данными.

Проведенное исследование показывает, что методологию [1-3] можно использовать для дальнейшего раскрытия слабо изученной физики основных состояний водорода в углеродных и металлических материалах и наноматериалах, а также для дальнейшего раскрытия атомных механизмов влияния водорода на физические и прочностные свойства и фазовые превращения в таких материалах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19149 мк.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O. and Pisarev A.A. «On the kinetic analysis of the hydrogen thermal desorption spectra for graphite and advanced carbon nanomaterials». // FULLERENES, NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES, https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1680982 (2019).
- Cheretaeva A.O. and Nechaev Yu.S. «On approximation and "processing" of the thermal desorption spectra of hydrogen for low-layer graphene after plasma exposure». // The Abstracts Book of the Russian Conference on Physical-Chemical Problems of Renewable Energy, RE-2019, St. Petersburg, Russia, 18-20 November, 2019, P. 63-64.
- 3. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Kostikova E.K., Oechsner A. // "On characteristics and physics of processes of thermal desorption of deuterium from isotropic graphite at 700-1700 K". Journal of Nuclear Materials, 515 (2020)152162.

ВОЗДЕЙСТВИЕ ЦИКЛИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЕТОНА THE EFFECT OF CYCLIC ENVIRONMENTAL CHANGES ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF CONCRETE

НиколаеваА.А., Добшиц Л.М. Nikolaeva A.A., Dobshits L.M., Россия, Российский университет транспорта РУТ (МИИТ), levdobshits@ya.ru

1. Введение

Повышение эксплуатационной надежности и долговечности бетонных транспортных конструкций и сооружений является одной из важнейших задач строительного материаловедения. Долговечность бетона определяется не только качественно подобранным составом бетонной смеси, её уплотнением и условиями твердения, но и влиянием оказываемым взаимодействием бетона с окружающей средой. Это влияние, которому в последнее время стало уделяться большое внимание, в основном, связано с такие процессами, как проникновение воды, карбонизация бетона, перенос ионов хлорида, воздействие сульфатов и другими. Микроструктура бетона в большей степени определяет степень их негативного воздействия. На данный момент существует множество исследований, изучающих влияние процессов массопереноса на долговечность

цементных материалов. Однако, факторов, влияющих на процессы происходящих в структуре бетоне, много и очень сложно установить значимость каждого из них.

Бетонные конструкции и сооружения, как правило, испытывают постоянные циклы увлажнения и высушивания и редко подвергаются полному высыханию. Высушивание приводит к усадке и образованию трещин в то время, как при увлажнении микроструктура заполняется водой и набухает [1]. Происходит и гидратация обнажающихся непрогидратировавших зёрен цемента. Скорость и тип процессов массопереноса в бетоне сильно зависит от содержания и скорости миграции влаги. Циклическое увлажнение и высушивание вызывает сорбционно-десорбционный гистерезис, когда изменения в бетоне характеризуется сложным поведением и зависят от предшествующих воздействий [1,2]. Процесс высушивания в бетоне происходит медленнее, чем процесс насыщения влагой.

Для приготовления бетонов железобетонных транспортных сооружений, с целью обеспечения их повышенных эксплуатационных характеристик используются высокоактивные тонкомолотые портландцементы [3]. Это предопределяет тонкокапиллярную структуру затвердевшего цементного камня. Попеременное увлажнение и высушивание вызывает миграцию влаги внутри бетона, которая приводит к вымыванию Ca(OH)₂ из внутренней части бетона и его перемещению к внешней поверхности, вблизи которой происходит кристаллизация Ca(OH)₂. Вымывание продуктов гидратации влечет за собой постепенную потерю прочности. Особенно негативно это сказывается на прочности бетона, работающего на изгиб. Структура цементного камня так же изменяется со временем, а дополнительное воздействие в виде миграции влаги способствуют растворению продуктов гидратации цемента. Особенно выраженно это проявляется в конструкциях, расположенных над водной поверхностью [4,5].

Зарубежные исследования [6,7,8,9,10,11,12] проводились на совместное воздействие циклов увлажнения и высушивания и разными уровнями постоянной нагрузки, а также воздействие сульфатов и морской среды. В приведенных исследованиях отмечается значительное снижение прочности образцов, подвергающихся циклам увлажнения и высушивания, а также отмечается, что добавление минеральных добавок снижает негативное влияние [1,6,9]. Режим сушки имеет очень важное значение, поскольку высушивание в камере до постоянной массы при температуре более 105°С приводит к образованию трещин, ускоряющих процесс миграции влаги, а следовательно, и последующих негативных воздействий [2]. Исследования [7] показывают, что эрозия эттрингита становится нестабильной, и механизм эрозии изменяется, если температура нагревания превышает 70°С [6].

В результате отечественных исследований [13] установлено, что попеременное водонасыщение и высушивание вызывает появление в цементном камне бетона внутренних напряжений, оказывающих значительное негативное влияние на прочность при растяжении. Испытания образцов из цементного камня, подвергавшееся удалению влаги только с двух сторон при постоянной температуре, показывают, что непроявившаяся капиллярная усадка вызывает в сечениях образца по его толщине появление нормальных усадочных напряжений. Во время высушивания влага удаляется из пор и крупных капилляров, и сокращения объема не происходит. Но при дальнейшем высушивании влага начинает испаряеться из более мелких капилляров (менее 10⁻⁷м). Происходит усадка бетона вследствие возникновения в цементном камне капиллярого давления в капиллярах, в которых смачивающая капилляры вода образует мениски. Капиллярная усадка увеличивается с повышением пористости цементного камня и уменьшением радиуса капилляров. При высокой относительной влажности воздуха, порядка 60-98%, начальная усадка влажного цементного камнявызывается в основном действием капиллярная сил. Усадочные напряжения вызывают необратимые изменения структуре, что приводит к появлению и развитию микротрещин. При более низкой относительной влажности воздуха (менее 68%) удаляется связанная влага из тоберморитового геля.

Полная свободная усадка определяется в основном химическим составом и степенью гидратации цемента. Чем больше объем геля гидросиликатов кальция в единице объёма цементный камня, тем выше конечная

свободная усадка. Для уменьшения усадочных напряжений рекомендуется принимать меры, направленные на уменьшение свободной усадки бетона и снижения градиента влагосодержания. Свободная капиллярная усадка, вызванная испарением воды из геля цементного камня, уменьшается со снижением расхода цемента. Капиллярная усадка может быть снижена путем введения поверхностно активных веществ, снижающих поверхностное натяжение жидкости.

Большое количество циклов колебаний внешних условий окружающей среды приводят к изменению в различных частях железобетонных транспортных конструкций соотношения кристаллический сросток — тобермаритовый гель в цементном камне бетона. Кристаллический сросток обеспечивает упругую работу цементного камня под нагрузкой, а тобермаритовый гель — обуславливает его пластические свойства. В связи с тем, что железобетонные пролётные строения являются предварительно напряжёнными конструкциями, находящимися под постоянным действием нагрузки от предварительного напряжения, снижение объёма кристаллического сростка в цементном камне приводит к увеличению упругих деформаций бетона, которые проявляются уже как пластические деформации — ползучесть [14]. Исследований цементных материалов в условиях изменений условий внешней среды, представленных циклами изменения температуры и влажности, и при воздействии постоянной нагрузки практически не проводилось.

Для уточнения такого воздействия, нами были проведены исследования влияния попеременного водонасыщения и высушивания бетонов на изменение их прочности при изгибе, как характеристики, наиболее чувствительной к изменению структуры материала. В настоящее время большинство выпускаемых бетонов, особенно, высоких классов, изготовляется с использованием пластифицирующих добавок. В связи с этим, исследовалось влияние пластифицирующей добавки на свойства бетонов при таком циклическом воздействии. Изготовление образцов и испытания на прочность выполнялись по действующим требованиям ГОСТ, а режим испытаний на циклическое увлажнение был раработан специально для этого исследования.

2. Выполненные исследования

2.1. Влияние циклического увлажнения и высушивания

Для исследований изготавливались образцы из цементно-песчаного раствора Ц:П = 1:3, В/Ц = 0,4. Песок использовался речной, модуль крупности 1,95, соответствует ГОСТ 8736-2014. Цемент применялся марки ПЦ-500-ДО-Н. Показатели цемента приведены в таблицах 1.

Химические показатели цем	Химические показатели клинкера					
	0,37	Массовая доля оксида магния, %				
перастворимый остаток, %		Массовая доля свободного оксида кальция, %				
Потери при прокаливании, %	1,27	Коэффициент насыщения (КН), %				
Массовая доля оксида серы (VI) (SO ₃), %	2,69	Оксид кальция (СаО), %	65,00	(3CaO*SiO ₂), %	62,81	
Массовая доля хлор-иона, %	0,013	Оксид алюминия (Al ₂ O ₃), %	4,63	(2CaO*SiO ₂), %	13,34	
Массовая доля щелочных оксидов (Na ₂ O+0.658K ₂ O), %	0,19	Оксид железа (Fe ₂ O ₃), %	4,11	(3CaO* Al ₂ O ₃), %	5,30	
Содержание мин. Добавки (гранулир. Доменный шлак), %	0	Оксид кремния (SiO ₂), %	21,18	(4CaO* AI ₂ O ₃ * Fe ₂ O ₃), %	12,49	

Было изготовлено 3 серии образцов-балочек, размером 4х4х16 см, 3-х составов в количестве 54 штуки (по 18 шт. в каждой серии), твердевших до испытаний 28 суток в в камере нормального твердения. Состав образцов приведен в таблице 2.

Показатели	1 серия	2 серия	3 серия
Ц:П	1:3	1:3	1:3
В/Ц	0,4	0,4	0,4
Добавка СП-1, % по массе цемента	0,3	0,5	0,6
Количество образцов, шт	18	18	18

Таблица 2. Состав образов

Образцы были подвергнуты тепло-влажностной обработке в течении 11 часов при температуре 70°С: 2 часа предварительной выдержки, 3 часа подъем температуры до 70°С, 4 часа изотермии, 2 часа остывания.

В обычных условиях работы бетонные конструкции подвергаются воздействию менее экстремальных изменениям влажности или температуры, более коротких циклов сушки-увлажнения и менее полной сушке, чем в экспериментальных исследованиях. Поэтому режим испытаний для образцов был принят наиболее приближенным к реальным условиям эксплуатации.

Образцы-балочки подвергались циклам увлажнения и высушивания. Под увлажнением подразумевается погружение образцов в воду в течении 4 часов, под высушиванием — нахождение образцов в комнатных условиях при температуре ±18°C и влажности воздуха 60% в течении 4 часов. Максимальное количество выполненных циклов составляло 90. Перед началом испытаний и по завершению каждого цикла измерялась масса каждого образца, предварительно вытирая образец влажной тряпкой. Также по прохождению 30, 60, 90 были выполнены испытания прочности на изгиб и сжатие.

Из 18 образцов каждой серии 3 образца находились постоянно в воде и через 30 циклов проходили испытание на прочность, по 2 образца испытывались на прочность по прохождению 30, 60, 90 циклов. Остальные образцы подвергались 90 циклам увлажнения и высушивания на протяжении которых происходило регулярное измерение их массы.

Полученные результаты испытаний определения прочности на сжатие и изгиб балочек представлены в таблице 3. В таблице приведены средние значения прочности испытанных образцов.

Показатели	Серия №1 Содержание СП-1 0,3% от массы цемента	Серия №2 Содержание СП-1 0,5% от массы цемента	Серия №3 Содержание СП-1 0,6% от массы цемента				
Постоянно в воде на протяжении 2 месяцев							
Прочность на изгиб, кг/см ²	128	135	121				
Прочность на сжатие, кг/см ²	588	564	592				
После 30 циклов							
Прочность на изгиб, кг/см ²	135	146,5	124,5				
Прочность на сжатие, кг/см ²	636	588	658				
После 60 циклов							
Прочность на изгиб, кг/см ²	120,5	128	117				
Прочность на сжатие, кг/см ²	635	617,5	670				
После 90 циклов							
Прочность на изгиб, кг/см ²	120,5	128	117				
Прочность на сжатие, кг/см ²	655	636	650				

Таблица 3. Результаты испытания прочности 3 серий балочек в зависимости от количества пройденных циклов

Результаты испытаний показывают, что вне зависимости от количества добавки, у образцов, подвергавшихся циклам увлажнения/высушивания, прочность на изгиб постепенно снижается. Причем основное

ухудшение происходит до 60 цикла, а разница между результатами прочности на изгиб через 60 циклов и через 90 циклов незначительная.

Относительное снижение прочности на изгиб образцов после 90 циклов и образцов, находившихся в воде, составило 6%, 5% и 3% соответственно количеству введенной добавки (0,3, 0,5 и 0,6 %). Прочность на сжатие постепенно увеличивалась, что, вероятнее всего, связано с продолжающимся процессом гидратации зерен цемента. Воздействие трещин, вероятно, смягчается блокировкой за счет конденсации влаги в узких сужениях, набухания C-S-H и дальнейшей гидратации открытого непрореагировавшего цемента, вызывающего самовосстановление [1].



Рис. 1. График изменения прочности на сжатие и изгиб образцов в зависимости от количества пройденных циклов увлажнения и высушивания

Также производилось измерение массы образцов после каждого цикла. На рис. 2. приведен укрупненный график изменения массы образцов с содержанием добавки в количестве 0,5 % от массы цемента. Измерения массы выполнялось после каждого цикла, т.е. в конце высушивания.

Каждый цикл состоит из 4 часов увлажнения и 4 часового высушивания, и мы старались придерживаться данного графика. Но поскольку испытания выполняются полностью вручную, и некоторые дни выпадали на выходные и праздничные, периодически приходилось увеличивать этап увлажнения до 64 часов в воде и высушивание до 112 часов. Самое заментноеискревление на графике связано с периодом длинных празников, пришедшихся на 24-й цикл испытаний, когда высушивание составило 351 час. Из 90 выполненых циклов, только 10 отошли от заданого времени.



Рис. 2. Изменения массы образцов с содержанием С-3 в количестве 0,5% во время испытаний

2.2. Влияние температуры

Исследованием влияния температуры на прочность бетона занимались многие учёные. В частности, подробные исследования выполнены профессором В.М. Москвиным с учениками. Ими изучалась кубиковая прочность, прочность на растяжение при изгибе и статический модуль упругости. Приводимые в их работе результаты свидетельствуют, что понижение температуры от+20°C до -196°C увеличивает прочность бетона. При этом, увеличение влажности также повышало прочность бетона. Все эти результаты повышения прочности происходили при понижении температур значительно ниже 0°C (-40°C и ниже), а также при высокой влажности бетона до предела 5,8%, что соответствовало степени водонасыщения бетона, равной 81%. В практических условиях эксплуатации транспортных сооружений такие климатические условия (кроме температуры, да и то, только отдельных районах Сибири) практически являются нереальными.

В связи с этим нами были проведены исследования влияния температур в диапазоне +20°C-OC° на прочность бетонов естественной влажности, твердевших до испытаний 28 суток в нормальных условиях в КНТ, а затем в течении 60 суток при различной температуре. Исследования проводили на бетонах состава Ц:П:Щ = 1:2,1:4,5 при В/Ц= 0,5. Полученные результаты приведены в таблице 5.

Значение		Прочно	сть на сжа	тие, МПа			Прочно	сть при изг	гибе, МПа	
прочности	Температура, ^о С									
	20	15	10	5	0	20	15	10	5	0
Абсолютное	45,5	45,4	45,3	45,3	45,1	6,5	6,3	6,3	6,2	6,1
Относительное		100%	100%	100%	99%		97%	97%	95%	94%

Таблица 5. Абсолютная и относительная прочность бетона

Как следует из результатов таблицы 5, изменение температуры бетона в интервале 0°С -20°С не оказывает существенного влияния на прочность бетона на сжатие и при изгибе. Несколько повышенная прочность образцов, твердевших при более высокой температуре, по-видимому, является следствием протеканием процессов продолжающейся гидратации цемента. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что, если бетон постоянно находится при одной и той же температуре (в исследованном диапазоне) и постоянной влажности, в нём не происходит никаких существенных изменений структуры.

Исследование влияния попеременного охлаждения и нагревания на бетон проводили на 2-х сериях образцов. Бетоны обеих серий до испытаний твердели 28 суток в нормальных условиях в камере нормального

твердения (КНТ). После начала испытаний бетоны первой серии продолжали оставаться в камере нормального твердения. Бетоны второй серии во время испытаний помещались в климатическую камеру, в которой осуществлялось циклическое изменение температур от 0°С до плюс 30°С при относительной влажности 80-85% (что соответствует влажности в осенне-зимний период), с выдержкой при каждой температуре в течении 4-х часов.

Исследование показало, что в начальный период в течении 3-х месяцев испытаний прочность на изгиб бетонов, твердевших в КНТ, на 3-5% превышала прочность бетонов, твердевших в климатической камере. Затем эта разница стала снижаться и через полгода (180 суток) составляла не более 1%. Выявленный рост прочности, по-видимому, является следствием продолжавшейся гидратацией цемента. При этом циклическое действие температуры при постоянной влажности практически не оказывает влияния на изменение прочности бетонов.

2.3. Влияние влажности

Исследование влияния попеременного изменения влажности на прочность бетонов проводили на 2-х сериях образцов. Бетоны обеих серий до испытаний твердели 28 суток в нормальных условиях в (КНТ) при относительной влажности 80-85%. После начала испытаний бетоны первой серии продолжали оставаться в КНТ. Бетоны второй серии во время испытаний помещались в климатическую камеру, в которой поддерживалась постоянная температуре +25°C и осуществлялось циклическое изменение относительной влажности от 50%, что соответствует влажностному состоянию бетона, находящемуся на воздухе при температуре +25°C под действием прямых солнечных лучей до 80-85%, что соответствует влажности в осенне-зимний период при отсутствии солнечных лучей, с выдержкой при каждой влажности в течении 4-х часов.

Полученные результаты по определению прочности бетонов при изгибе показывают, что в течение первых 15 суток испытаний, что соответствует 60 циклам испытаний образцов второй серии, прочность образцов обеих серий повышается на 13-15%. Затем прочность образцов первой серии, находившихся в КНТ, продолжает расти, достигая к концу испытаний 125% начальной прочности.

Изменение прочности образцов второй серии можно разделить на три периода: Первый — от начала испытаний до 60 циклов изменения влажности, второй — от 60 циклов до 120 циклов испытаний и третий — после 120 циклов испытаний. В первом, начальном периоде испытаний прочность образцов повышается, во втором рост прочности резко замедляется, а затем, после 120 циклов испытаний, снижается, составляя к концу испытаний 85% начальной прочности. Выявленный в первоначальный период испытаний прирост прочности бетонов, подвергавшихся циклическому изменению влажности, свидетельствует о продолжавшейся, в этот период, гидратацией цемента в бетоне.

В следующем периоде процесса испытаний в бетоне возникают напряжения, вызываемые непроявившейся капиллярной усадкой. Вызванные усадкой напряжения приводят к возникновению растягивающих напряжений в бетоне и появлению или росту уже имевшихся ранее трещин в цементном камне бетона и снижению его прочности. Однако, это приводит также к обнажению или растрескиванию ещё непрогидратировавших зёрен цемента и зарастанию образовавшихся дефектов в бетоне, что нивелирует эффект от непроявившейся капиллярной усадки.

В третьем периоде испытаний, когда уже не остаётся непрогидратировавших зёрен цемента, растрескивание цементного камня идёт по структурам, образовавшимся при гидратации цемента, зарастание трещин не происходит и в полной мере проявляется эффект от непроявившейся капиллярной усадки, что приводит к снижению прочности бетона до 10% первоначальной.

2.4. Совместное влияние температуры, влажности и постоянной нагрузки

После получения вышеуказанных результатов, были проведены исследования поведения бетона при совместном действии влажности, температуры и постоянной нагрузки, что имитирует условия работы конструкций

балок пролётных строений транспортных сооружений в реальных условиях эксплуатации. Исследования, проводились в течение 180 суток в климатической камере при циклическом изменении влажности и температуры на образцах балочках, под действием постоянно приложенной изгибающей нагрузки, равной 85% прочности бетона на изгиб. Параллельно в КНТ проводилось испытания балочек той же серии образцов, находящихся только под действием постоянно изгибающей нагрузки, равной 85% прочности бетона на изгиб.

Полученные результаты показывают, что у бетонов, находящихся в условиях комплексного воздействия, сразу начинают проявляться деформации ползучести, которые нарастают со временем. Образцы, находившиеся всё время испытаний в КНТ, практически не имели деформаций ползучести.

Определение фактической прочности бетонов на изгиб, проведённое после окончания испытаний, показало, что прочность образцов, находившихся в КНТ, в процессе испытаний увеличилась на 5%, а прочность образцов, находившихся в климатической камере, в процессе испытаний снизилось на 25% по сравнению с первоначальной.

3. Выводы

Выполненные исследования показывают, что совместное циклическое изменение температуры, влажности оказывают на бетон более негативное воздействие, чем каждый из факторов отдельно. Поскольку реальные железобетонные сооружения находятся под воздействием постоянной нагрузки на протяжении всего периода эксплуатации, то исследования, включающие в себя дополнительно воздействие постоянной нагрузки, является приближенным к реальным условиям.

Полученные результаты показывают значительное снижение прочности на изгиб при совместном воздействии температуры, влажности и постоянной нагрузки. Это связано с особенностью массопереноса по трехмерной сети каппиляров бетона. Совместное воздействие тепла и влаги оказывает большое влияние на градиенты температуры и влажности и ускоряют процесс миграции влаги. Активно протекающие процессы перемещения влаги и растворённых в ней веществ внутри бетона со временем изменяют структуру цементного камня, растворяя продукты гидратации цемента.

Протекающее при совместном циклическом воздействии температуры, влажности и постоянной нагрузке циклическое перемещение влаги и растворённых в ней продуктов гидратации цемента от центральной части бетонного изделия к его поверхности и обратно, со временем изменяет структуру цементного камня, растворяя компоненты цементного камня в кристалличском сростке центральной части изделия и откладывая их в порах в поверхностных слоях бетона. Выкристаллизовывающиеся в этих местах растворияные компоненты не связаны химическими связями с продуктами гидратации цемента и не участвуют в восприятии внешней нагрузки. Это вызывает не только снижение прочности, но и рост ползучести бетона. Бетонные и железобетонные конструкции мостов и подобных им сооружений изготавливают со строительным подъёмом, который должен обеспечивать недопустимость возникновения допонительных изгибающих напряжений в балках пролётных строений. Появление эффекта ползучести бетона от исследованного циклическое перемещение влаги и растворённых в ней продуктов гидратации цемента, приводит, таким образом, к увеличению растягивающих напряжений в нихних слоях конструкций и возникновению в них поперечных трещин. Всё это приводит к снижению прочности конструкций и преждевременному выходу сооружения из строя, значительно снижая его долговечность.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

 Wu, Z. Transport properties of concrete after drying-wetting regimes to elucidate the effects of moisture content, hysteresis and microcracking / Z.Wu, H.S.Wong, N.R.Buenfeld// Cement and Concrete Research -Volume 98, August 2017, - p. 136-154

- 2. Wu, Z. Anomalous water absorption in cement-based materials caused by drying shrinkage induced microcracks /Z.Wu, H.S.Wong, C. Chen, N.R.Buenfeld// Cement and Concrete Research Volume 115, January 2019, p. 90-104
- 3. Добшиц Л.М. Долговечность бетона и пути её повышения/ Наука строительному производству // Сборник научных трудов (к 60-летию института). — М.: НИИМосстрой, 2016. — С. 214-229.
- Добшиц, Л.М. Повышение стойкости бетонов к действию окружающей среды / Л.М. Добшиц, А.А. Николаева // Вестник Поволжского государственного технологического университета. Серия «Материалы. Конструкции. Технологии». – 2019. – №3(11). – С. 18-27.
- Николаева, А.А. Влияние природно-климатических факторов на разрушение транспортных мостовых конструкций. / А.А.Николаева, Л.М. Добшиц // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва. 27-30 ноября 2018: Сборник материалов. ТОМ III. – М: ООО «Буки Веди», 2018. – С. 82-87.
- 6. Fang, L. External sulfate attack on concrete under combined effects of flexural fatigue loading and dryingwetting cycles / L.Fang, Y.Zhanping, D.Aboelkasim, L.Zhuangzhuang, Z.Chao, Shuaicheng G.// Construction and Building Materials - Volume 249, July 2020
- 7. Cao,T.Simulation of chloride ion transport in concrete under the coupled effects of a bending load and drying—wetting cycles /T.Cao, L.Zhang, G.Sun, C.Wang, Y.Zhang, P.Wang, A.Xu//Construction and Building Materials Volume 249, April 2020
- 8. Soive, A.Requirements and possible simplifications for multi-ionic transport models Case of concrete subjected to wetting-drying cycles in marine environment /A.Soive, V.Q.Tran, V.Baroghel-Bouny //Construction and Building Materials Volume 164, March 2018, p. 799-808
- 9. Fei,C.Degradation progress of concrete subject to combined sulfate-chloride attack under drying-wetting cycles and flexural loading /C.Fei, G.Jianming, Q.Bing, S.Daman, L.Luyang//Construction and Building Materials Volume 151, October 2017, -p. 164-171
- 10. Jie, Y. Investigating the failure process of concrete under the coupled actions between sulfate attack and drying–wetting cycles by using X-ray CT /Y.Jie, L.Yang, T.Zhicheng, Z.Baokun// Construction and Building Materials Volume 108, April 2016, p. 129-138
- Kefei, L. Influential depth of moisture transport in concrete subject to drying–wetting cycles /L.Kefei, L.Chunqiu, C. Zhaoyuan// Cement and Concrete Composites - Volume 31, Issue 10, November 2009, - p. 693-698
- 12. Jun, Z. Shrinkage and interior humidity of concrete under dry-wet cycles /Z.Jun, G.Yuan, H.Yudong, S.Wei// Drying Technology: An International Journal –Volume 30, Issue 6, May, 2012, - p.583-596
- 13. Шейкин А.Е. Строительные материалы. / М.: Стройиздат, 1978.- 432 с.
- 14. Александровский, С.В. Расчёт бетонных и железобетонных конструкций на изменения температуры и влажности с учётом ползучести. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Стройиздат, 1973. 432 с.

ПОВРЕЖДЕНИЕ СПЛАВА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ СДВИГА DAMAGE TO ALLOY SHEARED UNDER PRESSURE

Опарина И.Б.

Oparina I.B.

Россия, Институт маталлургии и материаловедения РАН, ibo@imet.ac.ru

Явление мгновенного разрушения твердых тел под давлением описано В.П. Бриджменом [1]. Реологический взрыв твердых тел — специфический вид разрушения твердых тел под действием высоких давлений и больших сдвиговых деформаций имеет много особенностей, которые наблюдаются во время экспериментов [2].

Исследования проводились на стотонном гидравлическом прессе, на наковальнях Бриджмена (рис. 1). Одна из которых, была закреплена на одной из плит пресса, а другая на валу механического редуктора, установленного на другой плите прессе. Редуктор позволял вращать наковальню вокруг центральной оси обеих наковален. Угол поворота измерялся с точность ±4×10⁻³ рад. Скорость вращения была постоянной с около 1,8×10⁻² рад/с.





Наковальни имели форму усеченных конусов, изготовленных из легированной стали твердостью HRC60 или из карбида вольфрама с 20 % кобальта. Рабочие поверхности наковален имели площадь 2 – 3 см² и были отшлифованы с чистотой R_a=1.6.

Объектом исследований служили различные поликристаллические диэлектрики, такие как CaCO₃, соли борной кислоты, мел.

Давление оценивалось как среднее усилие на площадь рабочей поверхности наковален. Образцы взрывались, когда давление и деформация достигали некоторых значений, индивидуальных для каждого материала.

Установлено, что взрыв происходит только при давлении выше начального значения Р₀ и никогда — ниже этого значения независимо от уровня деформации. Взрывы, которые наблюдались при давлениях выше Р₀, зависели от величины давления: чем больше давление, тем больше сила взрыва. Величина деформации, которая требовалась для взрыва (α), зависела от величины давления. Вид зависимости показан на рис. 2.

Кривая имеет минимум, который отличается для разных материалов. Значение давления, соответствующее этому минимуму, обозначается P_{α} . Величина α при P_{α} составляет всего 1 – 3 градуса. Величина α изменяется от десятков градусов при давлении P_0 до 1 – 3 градусов при P_{α} , а затем медленно увеличивается до значения 10 градусов.



Рис.2 Зависимость угла поворота наковальни, необходимого для взрыва

Таблетка из исследуемого материала формировалась между наковальнями только под давлением около Р₀ и выше. При более низких давлениях таблетки не формировались - материал растрескивался. После взрыва остаток таблетки оставался между наковальнями. Толщина таблеток зависит от вида материала и величины давления и составляет около нескольких миллиметров. Толщина и масса остаточных таблеток была меньше по сравнению с таблеткой до взрыва. Таблетки теряли от нескольких процентов до 50 % массы после взрыва. Значение этой потери зависит от давления. Плотность таблеток после взрыва стала на несколько процентов выше, чем до взрыва.

Структура таблеток резко отличалась до взрыва и после. Образовывалось много слоев, лежащих под углом ± 45 градусов к оси симметрии. Эти слои похожи на поверхности разрушения. Металлические чешуйки образовались в остаточных таблетках, когда материал был легирован металлическим порошком. Ориентация чешуек была такой же, как и ориентация указанных слоев.

Часть материала вылетала при взрыве в виде пыли. Большинство частиц пыли (около 90 %) были размером 1 — 2 микрона. Поверхности разрушения также были покрыты большим количеством пыли.

Рабочая поверхность наковален получила специфические повреждения после взрыва. Наблюдалось два вида повреждений: волны (рис. 3, а) и царапины (рис. 3, b). Эти повреждения наблюдались как на стальных, так и на твердосплавных наковальнях. Волны имели длину около нескольких миллиметров и высоту около десятых долей миллиметра. Длина волны не зависела от материала наковален, но высота была больше в случае стальных наковален, по сравнению с твердосплавными.

Царапины имели длину до 2 – 3 миллиметров, глубину и ширину до нескольких десятых миллиметра. Формы царапины были разнообразны (рис. 3, с – f), а ширина и глубина менялись вдоль одной царапины. Направления царапин были хаотичными в центральной части рабочей поверхности наковален, и становились радиальными в периферийной части. При этом следует отметить, что твердость всех исследуемых материалов была меньше, по сравнению с материалами наковален.

В работе [4] было экспериментально установлено, что в процессе реологического взрыва твердые сплавы испытывают необратимые изменения, связанные с явлением массопереноса при возбуждении импульса нагружения и аномально быстрых слоевых потоков отдельных фракций. Показано, что неоднородный массоперенос приводит к скачкообразному изменению характера протекания по материалу электрического тока.

Обнаружена особенность реологического взрыва: материал под давлением выше Р_{ст.} Если материал подвергается деформации меньше необходимой для взрыва, то он может находиться в этом состоянии неопределенно долгое время, но взрывается при снижении давления. Таким образом, наблюдается

метастабильное состояние твердого тела, условием существования которого является наличие энергетического барьера, обеспечиваемого давлением.



Рис.3 Поверхности твердосплавных наковален с характерными повреждениями

Работа выполнена в рамках госзадания №075-00947-20-00.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Bridgman P.W. Effect of high shearing streams combined with high hiorastatic pressure // Phys. Rev., 1935, V 48. №15. PP 825-847.
- Oparina I.B. and Shienok V.V. Some features of behavior of solid dielectrics under high pressure combined with shear stress. 2019 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 525 012065 https://doi.org/10.1088/1757-899X/525/1/012065.
- 3. Oparina I.B. and Shienok V.V. Hard radiation of reological explosion 2020 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 848 012063 https://doi.org/10.1088/1757-899X/848/1/012063.
- 4. Фатеев Е.Г., Хан В.П. Неоднородный массоперенос в твердых сплавах в условиях реологического взрыва // Физика горения и взрыва, 1992, №2, С. 81-84.

СРАВНЕНИЕ ТРИБОТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТРАДИЦИОННЫХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ МДО-ПОКРЫТИЙ

COMPARISON OF TRIBOTECHNICAL CHARACTERISTICS OF TRADITIONAL AND COMPOSITION MAO-COATINGS

Почес Н.С.¹, Малышев В.Н.¹

Poches N.S., Malyshev V.N.

¹ Россия, РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, vmal@inbox.ru

Ряд технических решений, цель которых состоит в увеличении долговечности изделий, базируется на создании разными методами поверхностных упрочненных слоев. В настоящее время для этих целей все шире применяется микродуговое оксидирование.

Микродуговое оксидирование (МДО), называемое также термином плазменно-электролитическое оксидирование (ПЭО), перспективная технология, известная более четырех десятков лет. Она берет свое начало из традиционной технологии анодирования. Назначение МДО — создание высокопрочных оксидных покрытий с повышенными заданными свойствами, например, износостойкость, коррозионная стойкость, теплостойкость, электроизоляцинные свойства и др. Формирование МДО-покрытий отработанно на металлах вентильной группы и их сплавах: алюминий, титан, магний, цирконий и пр. [1]

К преимуществам МДО-покрытий относится:

- формирование сверхпрочных и стойких покрытий;
- высокая адгезия покрытия к основному металлу;
- возможность широкого регулирования толщины покрытия (от нескольких микрометров до 400-500 мкм);
- применение экологически безопасных материалов.

Недостатостатками же является:

- относительно высокое потребление энергии;
- сложность в формирования равномерного покрытия на деталях сложной формы, что требует разработки и изготовления специальной оснастки.

Покрытия, сформированные микродуговым оксидированием, активно применяются в различных отраслях промышленности: в приборо- и машиностроении; нефтегазовой и аэрокосмической отраслях, в медицине и др. [2]

Однако, несмотря на то, что технология МДО известна с начала 70-х годов XX века, она находится на стадии становления. Многие стороны вопроса технологии МДО являются на данный момент нераскрытыми, а также остутствует систематическая информация о влиянии внешних и внутренних факторов на процесс формирования покрытий. Помимо этого отсутствет единое мнение по характеру разряда, функционирующего в МДО [3,4].

Поскольку вышеперечисленные вопросы являются большим полем для исследований с 2003 по настоящее время наблюдается рост публикаций по изучению процесса МДО. Одни направлены на изучение оптимизации параметров процесса формирования бездефектных покрытий, другие обеспечивают всеобъемлющее понимание мехнизмов процесса МДО и влиянию микроразрядов на морфологию покрытия. Также активно изучается вляние добавок в электролит на свойства покрытия [5].

Модификация состава электролита один из перспективных и эффективных путей для улучшения свойств покрытия. Одним из направлений исследования является добавление частиц в электролит с целью внедрения или заполнения пор МДО-покрытий, а также наделяет покрытия новыми функциональными возможностями. Добавление частиц в электролит оказыает влияние на процесс микродугового оксидирования: меняется значение

Ph электролита, его вязкость и проводимость. Эти параметры могут оказать влияние на морфологию и свойства покрытия.

Различают два вида внедрения: инертное и реактивное или частично реактивное. Под инертным внедрением понимают, такое внедрение, при котором частицы не реагируют с покрытием и не образуют новой фазы. Это означает что размер и форма частиц не претерпевает заметных изменений и частицы могут быть обнаружены и распознаны в сформированном слое, даже в том случае если имело место реакция в межфазной зоне между частицами и матрицей покрытия.

В случае реактивного или частично реактивного внедрения частицы расплавляются при помощи разрядов высокой энергии и реагируют с другими компонентами из электролита и матрицы. Этот процесс зависит от множества факторов, таких как подложка, размер, концентрация и зета потенциал частиц, состав электролита, а также энергия разрядов.

Для алюминия и его сплавов с трибологической точки зрения особый интерес представляет добавление в электролит частиц графита, фторопласта, углеродных нанотрубок и др. для создания композиционных МДОпокрытий.

Целью данной работы является сравнение триботехнических характеристик традиционных и композиционных МДО-покрытий.

Испытания проводились по схеме «кольцо-кольцо» в среде смазочных материалов на основе полиальфаолефина (PAO), диизотридецил адипата (DITA), полиэтиленгликоля (PEG). Также использовалось два вида пар трения: «МДО-сталь» и «МДО-МДО».

МДО-покрытия формировались на двух алюминиевых сплавах (В95 и Д16) с использованием слабощелочного электролита и электролита с добавлением нанотрубок.

Для испытания на трение была была использована машина трения MMW-1. Схема установки представленна на рисунке 1. Крутящий момент с цанги 1 передается при помощи поводка 3 передается на оправку 4 верхнего кольца 5. Неподвижное кольцо 6 установленно в оправке 7, с помощью которой подается нагрузка. Шарик 2 служит в качестве шарнира для самоустановки образцов.



Рис.1 Схема трения «кольцо-кольцо»: 1 — вращающаяся цанга; 2 — шарик; 3 — поводок; 4 — оправка для верхнего кольца; 5 — верхнее кольцо; 6 — нижнее кольцо; 7 — оправка для нижнего кольца.

В работе представленны полученные данные и их анализ.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Малышев В.Н. Модифицирование поверхностного слоя деталей методом микродугового оксидирования: состояние, возможности, перспективы //Управление качеством в нефтегазовом комплексе, 2014, №1, С.15- 20.
- Почес Н.С., Малышев В.Н., Dörr N. Триботехнические исследования износостойких МДО-покрытий в экологических смазочных материалах // Четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии". Москва. 27-30 ноября 2018 г. Том II. М.: ООО «Буки Веди», 2018. С. 585-589.
- Плазменно-электролитическое модифицирование поверхности металлов и сплавов. Том II. / Суминов И.В., Белкин П.Н., Эпельфельд А.В., Людин В.Б., Крит Б.Л., Борисов А.М., Под ред. Суминова И.В. М.: Техносфера, 2011. 512 с.
- 4. Famyeh L., Huang X. Plasma Electrolytic oxidation coatings on aluminum alloys: microstructures, properties and applications // Modern consepts in material science. 2019. №2(1).
- 5. X. Lu et all. Plasma electrolytic oxidation coatings with particle additions A review // Surface & coatings technology. 2016, Volume 307, pp.1165-1182.

ОЦЕНКА БАЛЛИСТИЧЕСКОЙ СТОЙКОСТИ АЛЮМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МОДЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ

EVALUATION OF BALLISTIC RESISTANCE OF ALUMINUM MATRIX COMPOSITION RESULTS BY THE RESULTS OF MODEL TESTS

Романов А.Д., Романова Е.А., Чернышов Е.А. Romanov A.D., Romanova E.A., Chernyshov E.A.

Россия, Нижегородский государственный технический университет, e-mail nil_st@nntu.ru

Применение алюмоматричных композиционных материалов (АКМ) для баллистической защиты в перспективе позволит снизить массу, как отдельных элементов, так и общую массу техники [1-8]. Исследования показали, что прочность АКМ растет с увеличением содержания частиц, но при этом при равной степени насыщения прочность сплавов с большим размером частиц ниже [9-10].

Известно, что стойкость броневой преграды определяется предельной скоростью пробития или предельным углом сквозного пробития. Оба этих показателя определяются итерационным способом, требующим большого количества экспериментов, а, следовательно, и расхода материалов. При этом одной из основных задач в данной области является повышение вязкостных характеристик алюминиевых сплавов, что позволили бы в свою очередь повысить допустимые пределы твердости брони без снижения живучести.

Для сокращения затрат на предварительном этапе работ были предложены и реализованы способы оценки дострельбовой баллистической стойкости образцов из АКМ. На высокоскоростном ударном стенде, который представляет из себя цельнотянутую нержавеющую трубу внутренним диаметром 9 мм длинной 6 м, в которую под давлением до 300 атм из стрельбового баллона емкостью 5 литров подается сжатый воздух. Первоначально эксперименты проводились с использованием пуль 7Н10, ПС43 ТУС, Б-32, ПАБ-9 и др, а также их сердечников. Однако построение корректной зависимости было затруднено тем, что часть попаданий в испытуемый элемент происходили под углом; были случаи разрушения сердечников (рис 1), к тому же зачастую сердечники пуль имели слегка отличающуюся конфигурацию (рис 2).



Рис 1. Пример разрушения сердечника ПАБ-9, 3Д снимок.



Рис 2. Примеры сердечников пуль ПС 43 ТУС с отличиями в геометрии

Поэтому был применен метод высокоскоростного кинетического индентирования. Испытуемый образец обстреливался на стенде шариками 6 и 8 мм, в том числе оснащенных утяжелителями. С использованием микроскопа ЛОМО PB 21 измерялся диаметр отпечатка шарика. Так как размер отпечатка превышал размер видимой области, для определения диаметра использовалась функция «3 точки, лежащих на окружности» (рис 3). После чего определялся объем кратера. Так как диаметр ударника был сравним с толщиной плиты, возможно было исследовать и повреждение на тыльной стороне плиты, в частности измерялся размер трещин. На рис 5 показана зависимость объемы деформированного металла и размер повреждения тыльной стороны в зависимости от степени насыщения. На рис 5 — 6 показаны примеры лицевой и тыльной стороны испытуемых пластин из сплава с различной степенью насыщения.



Рис 3. Пример измерения диаметра отпечатка шарика диаметром 6 мм.



Рис 5. Пример разрушения на тыльной стороне плиты из материала со степенью насыщения около 25%



Рис 4 Оценка объема деформированного и разрушившегося металла



Рис 6. Пример разрушения на тыльной стороне плиты из материала со степенью насыщения около 40%

Несмотря на то, что предел прочности АКМ увеличивается со степенью насыщения, как по литературным данным, так и по данным экспериментов, при насыщении свыше 30% резко увеличивается объем кратера (в 2 раза по сравнению со сплавом, имеющим степень насыщения 25%), кроме того увеличивается объем тыльной

выпучены или откола. На рис 6 показан пример попадания в материал со степенью насыщения порядка 40%, видно начало разрушения по типу откол.

На завершающем этапе исследования был проведен практический отстрел по ГОСТ Р 50963-96 пулями 7H10, ПС 43 ТУС, Б32М, 7H13. На рис 7 приведен пример хрупкого разрушения плиты при попадании бронебойно зажигательной пули Б32М 7,62х53R, степень насыщения образца порядка 40%. Необходимо отметить, что при этом с сердечника пули полностью удаляется рубашка.



Рис 7. Пример попадания Б32 в испытуемый образец



Рис 8. Выходное отверстие, застрявший сердечник

При уменьшении степени насыщения (до 25%) характер деформации плиты меняется. На рис 8 показано выходное отверстие при попадании пули 7Н13. При этом виден пластический характер деформации. Однако повышение пластичности приводит к повышенной глубине проникновения сердечника пули и происходит внедрение рубашки пули в пулевое отверстие.

Образцы со степенью насыщения свыше 30% практически не реально применять для несущих конструкций, но они перспективны для применения в качестве элементов комбинированной брони. Так как применение подобных элементов приводит к разрушению бронебойного сердечника и значительному увеличению «присоединенной массы» и размер повреждения тыльной стороны в зависимости от степени насыщения.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Kevin Doherty, Richard Squillacioti, Bryan Cheeseman, Brian Placzankis, Denver Gallardy Expanding the Availability of Lightweight Aluminum Alloy Armor Plate Procured From Detailed Military Specifications // Army Research Laboratory reprint from the 13th International Conference on Aluminum Alloys (ICAA13), pp. 541–546, Pittsburgh, PA, 3–7 June 2012
- 2. Ghaziary, H. Application and Performance Characteristics of Aluminum Armor Plate for the Hull Construction of Current and Future Military Tactical Vehicles. // SAE Technical Paper 2011: doi: 10.4271/2011-01-0536.).
- 3. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А. Развитие материалов для баллистической защиты на основе алюминиевых сплавов // Заготовительные производства в машиностроении. 2015. № 10. С. 43-47.
- 4. Ballistic Performance and Failure Mode of High Performance 2139-T8 and 7449-T6 Aluminium Alloys. C. Gasqueres and J. Nissbaum. In: 26th International Symposium on Ballistics. Miami, FI. September 12-16, 2011, pp. 1289–1295
- 5. M. Grujicic, G. Arakere, C.-F. Yen, and B.A. Cheeseman Computational Investigation of Hardness Evolution During Friction-Stir Welding of 5083 and 2139 Aluminum Alloys// Journal of Materials Engineering and Performance Volume 20(7) October 2011—1097 DOI: 10.1007/s11665-010-9741-y
- 6. В.Ф. Каширин, Э.Н. Петрова, В.П. Яньков Перспективы повышения броневых свойств алюминиевых сплавов // Открытое акционерное общество «Научно-исследовательский институт стали» http://www.niistali.ru

- 7. Yunus Eren Kalay. Low velocity impact characterization of monolithic and laminated AA 2024 plates by drop weight test (2003) 149 p
- Bazle A. Gama, Travis A. Bogetti, Bruce K. Fink, Chin-Jye Ye, T. Dennis Claar, Harald H. Eifert, John W. Gillespie Aluminum foam integral armor: a new dimension in armor design // Composite Structures 52 (201) 381-395
- Перспективы применения металлических композиционных материалов для создания броней нового поколения / Д. Б. Крюков, Д. В. Козлов // Вестник Пензенского государственного университета. – 2016. – № 2 (14). – С. 103–108.
- 10. Чернышов Е.А., Романов А.Д., Романова Е.А., Мыльников В.В. Разработка технологии получения алюмоматричного литого композиционного материала с помощью синтеза упрочняющей фазы оксида алюминия в расплаве алюминия // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2017. № 4. С. 29-36.

АКУСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ОЦЕНКИ ТЕМПЕРАТУРЫ ВЯЗКО-ХРУПКОГО ПЕРЕХОДА ДЛЯ МАЛОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ

ACOUSTIC METHOD FOR EVALUATING THE TEMPERATURE OF A VISCO-FRAGILE TRANSITION FOR SMALL CARBON STEELS

Рябов Д.А., Хлыбов А.А., Кабалдин Ю.Г., Аносов М.С., Шатагин Д.А. Ryabov D.A., Khlybov A.A., Kabaldin Yu.G., Anosov M.S., Shatagin D.A. *Россия, НГТУ им. Р.Е. Алексеева, ryabovdm1996@gmail.com*

Освоение арктического региона ограничивается экстремальными природно-климатическими условиями, включая значительные перепады температур, а также значительной удаленностью от основных промышленных центров [1]. Известно, что при эксплуатации в условиях пониженных температур чаще происходит катастрофическое хрупкое разрушение элементов конструкций и деталей машин. При низких температурах ужесточаются требования к материалам для изготовления узлов механизмов и конструкций по прочности, пластичности и вязкости. Обычно минимальная рабочая температура определяется температурой хрупко-вязкого перехода (Т_{хвп}), при которой происходит резкое снижение пластичности до неприемлемо малых значений.

Анализ разработанных к настоящему времени методов оценки температуры Т_{хвп} показывает, что для оценки температуры Т_{хвп} необходимо прибегнуть к изготовлению большого количества образов типа Шарпи, использованию криокамер для их охлаждения, проведению испытаний на ударный изгиб с последующими фрактографическими исследованиями изломов [2]. Такая последовательность проведения испытаний трудоемкая и затратная. Такие характеристики твердых тел, как электропроводность, внутренне трение, модуль упругости, скорость ультразвука, постоянные кристаллической решетки зависят от температуры и при критической температуре хладноломкости претерпевают значительные изменения. Внутренние и остаточные напряжения искажают кристаллическую решетку и изменяют соотношения типов химической связи.

В связи с этим возникает потребность в проведении исследований с целью разработки новых методик оценки температуры Т_{хвп}, которые позволят осуществлять диагностику материала в процессе его эксплуатации в условиях пониженных температур, что является актуальной задачей.

Для изготовления конструкций и механизмов, работающих в условиях пониженных температур, широко используются низкоуглеродистые марганцевые стали, в частности сталь 09Г2С. В связи с этим в качестве объекта исследования в работе выбрана сталь 09Г2С.

Результаты испытаний на ударный изгиб отображены на рис. 1 (а, б).



Рис. 1. Влияние температуры испытаний на ударную вязкость (а) и содержание волокнистой составляющей в изломе (б), сталь 09Г2С

Были получены температурные зависимости скорости ультразвука стали 09Г2С для различных состояний. Изменение скорости и коэффициента затухания продольных волн в зависимости от температуры испытаний приведены на рис. 2 а, б, соответственно.



Рис. 2. Изменение скорости (а) и коэффициента затухания (б) упругих волн при понижении температуры, сталь 09Г2С

Сравнение экспериментальных данных ударных и ультразвуковых исследований позволяет построить корреляционную зависимость между изменением скорости продольных волн и температурой хрупко-вязкого перехода (см. табл.), «ΔС/С₀ – Т_{хвп}» (рис. 3 а), изменением затухания упругих волн и температурой хрупко-вязкого перехода (рис. 3 б).



Рис. 3. Влияние температуры Т_{хвп} на относительное изменение скорости (а) и коэффициента затухания (б) продольных волн, сталь 09Г2С

Такое поведение параметров упругих волн может быть объяснено упругим рассеянием энергии в металлах с ОЦК решеткой. Максимум, расположенный в области хрупко-вязкого перехода, может быть обусловлен торможением дислокаций в условиях высокой плотности перегибов на краевых дислокациях, соответственно, увеличением уровня внутренних напряжений.

Исследование выполнено по гранту РНФ №19-19-00332 «Разработка научно-обоснованных подходов и аппаратно-программных средств мониторинга поврежденности конструкционных материалов на основе подходов искусственного интеллекта для обеспечения безопасной эксплуатации технических объектов в Арктических условиях»

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Махутов Н. А., Лыглаев А. В., Большаков А. М. Хладостойкость (Метод инженерной оценки). -Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. - 195 с.
- 2. Иванов А.М., Коваленко Н.Д. Ударная вязкость и механизм разрушения упрочненной стали при низкой температуре / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. №85(12). с. 51-57. https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-12-51-57

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕХЕНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ, ИЗГИБОМ МАЛОРАЗМЕРНЫХ ДИСКОВ НА КОЛЬЦЕВОЙ ОПОРЕ

COMPARISON OF METHODS FOR DETERMINING THE MECHANICAL PROPERTIES OF MATERIALS BY BENDING SMALL-SIZED DISKS ON A RING SUPPORT

Седегов А.С.¹ Гольцев В.Ю.², Григорьев Е.Г.³, Осинцев А.В.², Плотников А.С.² Sedegov A.S, Goltsev V.Y., Grigoriev E.G., Osintsev A.V., Plotnikov A.S.

¹ Россия, Национальный исследовательский технический университет МИСИС, Ленинский прспект, 4, Москва, 115409, sedegov.alex@yandex.ru

² Россия, Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, 31, Каширское шоссе, Москва, 115409 ³ Россия, Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. Мержанова Российской Академии наук (ИСМАН), 8, ул. Академика Осипьяна, г. Черноголовка, Московская обл, 142432,

1. Введение

В последние годы в связи с активным развитием технологии консолидации порошковых материалов с применением электромагнитных полей [1-4], получили развитие и методы оценки хрупкой прочности материалов при испытании малоразмерных образцов. Очевидно, наиболее ранним и простым является метод изгиба диска на кольцевой опоре, предложенный в 1948 году [5]. При испытании стальных дисков толщиной 3 мм и диаметром 58 мм из стали 30ХГСА, закаленных и отпущенных при различных температурах, определяли нагрузку и прогиб при разрушении образцов. В дальнейшем метод трансформировался в принятую методику испытания дисков на кольцевой опоре, нагружаемых центрально индентором с плоским наконечником [6].

В работе [7] дано обоснование применения схемы, представленной в работе [6], для испытания малоразмерных дисков диаметром 10 и толщиной от 1 мм. В последние годы был предложен ряд новых методов изгиба тонких дисков на кольцевой опоре [8-10]. Все методы основаны на теории Тимошенко [11] и различаются опорными приспособлениями, инденторами и, соответственно, различными расчетными формулами для определения прочности материала по результатам испытания образцов. Некоторые из них стандартизованы. И естественно возникает вопрос о соотношении результатов испытания одних и тех же образцов при

использовании различных методов. Цель настоящего исследования заключается в сопоставлении результатов изгиба на кольцевой опоре с применением трех типов инденторов: с плоской торцевой поверхностью, сферической и тороидальной, одинаковых дисковых образцов из материалов: α-оксида алюминия и карбида кремния, полученных методом электроимпульсного спекания.

2. Методы испытания тонких дисков на изгиб на кольцевой опоре.

Рассмотрим три сравниваемых метода изгиба тонких дисков на кольцевой опоре. Разрушающие напряжения (прочность материала) определяются по формулам теории изгиба тонких пластин в предположении разрушения диска под действием максимальных растягивающих напряжений.

Наиболее простым способом является изгиб диска на кольцевой опоре, нагружаемого индентором с плоским наконечником [6] (рис. 1).



Рис. 1. Схема изгиба диска на кольцевой опоре, нагружаемого индентором с плоским наконечником: 1 — индентор, 2 — обойма-направляющая, 3 — образец, 4 — опорное кольцо.

Расчет разрушающего напряжения осуществляется по максимальной нагрузке Pmax, выдерживаемой образцом до разрушения, при линейной диаграмме «нагрузка P — прогиб f» по формуле:

$$\sigma = \frac{3P_{\text{max}}}{8\pi\hbar^2} \left[4 - (1-\mu) \left(\frac{d}{D}\right)^2 + 4(1+\mu)\ln\frac{D}{d} \right], (1)$$

где h — толщина диска; d и D — диаметры плоской поверхности наконечника пуансона и опоры соответственно; µ — коэффициент Пуассона.

Формула (1) получена в предположении равномерного распределения контактного давления по пятну контакта индентора с диском и шарнирного опирания диска на внутреннюю кромку кольцевой опоры. Кроме того, предполагается, что диаметр диска несущественно превышает внутренний диаметр кольцевой опоры. Применяются смазки для снижения трения между образцом и опорой, а также индентором и направляющей обоймой.

Для того чтобы обеспечить равномерность контактного давления между индентором и образцом, диаметр контактной части индентора выбирается относительно небольшим.

Метод испытания, описанный в стандарте ASTM C1499-09 [8], предусматривает опирание и нагружение образца через специальные приспособления с тороидальными поверхностями (рис. 2).

Метод исключает нарушение равномерного контактного давления между индентором и образцов и, в этом смысле, является развитием приведенного выше метода с плоским наконечником индентора. Испытанию подвергают как образцы после механической обработки, так и без неё. В последнем случае применяют специальные прокладки для выравнивания нагрузки по нагружающему кольцу. Кроме того, применяются прокладки или смазки для снижения трения между образцом и приспособлениями.



Рис. 2. Схема испытания в соответствии со Стандартом ASTM С1499-09: 1 — нагружающее приспособление, 2 — опорное приспособление, 3 — образец, 4 — прокладки для равномерности нагрузки и снижения трения.

Разрушающее напряжение рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \frac{3P}{2\pi\hbar^2} \left[(1-\mu) \frac{D_s^2 - D_l^2}{2D^2} + (1+\mu) \ln \frac{D_s}{D_l} \right]$$
(2)

Формула (2) получена для расчётной схемы диска диаметром D, нагруженного силой, распределённой по кругу диаметром DI и опёртого без трения по диаметру Ds. P — максимальная нагрузка при разрушении диска, h — толщина диска. Диаметры контактных поверхностей нагружающего и опорного приспособлений и размеры образца выбирают так, чтобы удовлетворить ряду ограничений:

$$0,2 \le \frac{D_l}{D_s} \le 0,5$$
 $\frac{D_s}{10} \ge h \ge \sqrt{\frac{2\sigma_f D_s^2}{3E}}$ $2 \le \frac{D - D_s}{h} \le 12$

σ_г — ожидаемое напряжение разрушения материала образца, Е — модуль упругости материала образца.

В работе [9] предложена схема испытания тонких дисков на кольцевой опоре с нагружением индентором со сферическим наконечником диаметром 2 мм (рис. 3).



Рис. 3. Схема испытания диска на кольцевой опоре с нагружением индентором со сферическим наконечником: 1 – нагружающий индентор, 2 – образец, 3 – опорное кольцо.

Разрушающее напряжение вычисляют по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{h^2} \Big[(1 + \mu) \Big(\mathbf{0.485 \ln \frac{D}{2h}} + 0.52 \Big) + 0.48 \Big] (3)$$

Формула (3) получена из расчётной схемы диска, нагруженного точечной силой в центре и шарнирно опёртого по контуру. Отметим, что напряжения, определяемые формулой (3), достигаются в малой области под индентором на противоположной от него поверхности. Это может быть существенно для неоднородных образцов, когда область локализации напряжений меньше характерного размера неоднородности материала. При испытании по данной схеме важным требованием становится обеспечение соосности опорного кольца и индентора. Кроме того, как и в случае испытания диска на кольцевой опоре с нагружением индентором с плоским наконечником, диаметр образца не должен значимо превышать внутренний диаметр опорного кольца. Несоблюдение этих требований выводит схему испытания за границы применимости формулы (3). Авторы метода, не оговаривали границы применимости формулы по соотношению размеров.

Кроме рассмотренных выше методик, можно также отметить стандарт ISO 6972 [10], описывающий требования и методы тестирования стоматологических керамик. В разделе 7.3.2 стандарта приводится методика испытания таких керамик по схеме нагружения индентором с плоским наконечником и опиранием на три точки. Стандарт предписывает использование в качестве опоры трёх шариков, диаметром (4,5 ± 2) мм, расположенных на окружности (11 ± 1) мм через 120°. Нагружение производится индентором с плоским наконечником диаметром (1,4 ± 0,2) мм. Образцы имеют диаметр (14 ± 2) мм и толщины (1,2 ± 0,2) мм или (1,5 ± 0,5) мм в зависимости от типа керамики. Расчёт разрушающих напряжений производится по формуле:

$$\sigma = -0.2387 \frac{P}{h^2} \left[(1+\mu) ln \left(\frac{D_l}{D} \right)^2 + \frac{1-\mu}{2} \left(\frac{D_l}{D} \right)^2 - (1+\mu) \left(1 + ln \left(\frac{D_s}{D} \right)^2 \right) - (1-\mu) \left(\frac{D_s}{D} \right)^2 \right] (4)$$

D₁ и D₅ — указанные выше диаметры расположения опорных шариков и индентора соответственно.

Несмотря на жёсткую регламентацию размеров испытательной схемы и ограниченную сферу применения самого стандарта, эта методика может быть в будущем адаптирована для испытания других видов керамик, в том числе и полученных в результате электроимпульсного спекания.

3. Характеристика исследованных материалов

Оксид алюминия

Диски из оксида алюминия были изготовлены методом спарк-плазменного спекания (СПС). Исходным материалом служил порошок AI2O3 со средним размером частиц порядка 1 мкм сферической формы, полученный в плазме электродугового разряда [12]. Процесс СПС проводился в вакууме на установке LABOX-625 в графитовой пресс-форме с внутренним диаметром 15 мм при постоянном давлении на спекаемый образец 50 МПа. Скорость нагрева образцов составляла 100 °С/мин, максимальная температура спекания — 1350°С, выдержка при максимальной температуре спекания составляла 10 мин. Скорость охлаждения образцов от максимальной температуры спекания до 600°С составляла 50 °С/мин, дальнейшее охлаждение проходило при отключенном источнике тока естественным путем. Спеченные образцы представляли собой диски толщиной 2—3 мм.

4. Результаты испытания дисковых образцов на изгиб на кольцевой опоре

В исследовании [13] представлены результаты сравнительных испытаний одинаковых дисков из чугуна и графита по схемам на рис. 1 и на рис. 3.

Был отмечен различный характер диаграмм нагрузка-прогиб изгиба дисков из чугуна и графита. Для чугуна характерен плавный переход через максимум нагрузки, без скачков трещин, что обычно присуще пластичным материалам. При испытании графитовых образцов наблюдали практически линейную диаграмму нагрузка-прогиб
до максимальной нагрузки и за тем, скачкообразное распространение трещин до полного разрушения образцов, характерное для поведения хрупких материалов. Приведенные диаграммы свидетельствуют, что графит является более хрупким материалом, чем чугун.

Для чугунных дисков средние расчетные значения прочности, определенные по результатам испытания образцов по двум схемам, оказались существенно больше характеристики прочности материала на растяжение: Отмечен существенно больший разброс значений при испытании по схеме на рис.3, которые оказались на 30% больше, чем по схеме на рис. 1. Сделан вывод, что для материалов, проявляющих себя при испытании как пластичные, метод изгиба диска на кольцевой опоре не может быть использован для определения сопротивления материала разрыву (прочности на растяжение).

Прочность графита, определенная по результатам испытания на изгиб дисковых образцов с использованием плоского индентора, оказалась близка прочности на растяжение графита. Она превышает прочность материала при растяжении на 28%. Расчетное значение прочности графита на растяжение при испытании образцов по схеме, представленной на рис. 3, оказалось почти в 2 раза больше истинного. Не смотря на то, что диапазон нагрузок разрушения образцов графита, испытанных по обеим схемам (рис. 1 и рис. 3) оказался одинаковым, средние расчетные значения прочности различались существенно (на 30% больше при использовании схемы рис. 3). Этому эффекту будет дано объяснение ниже.

Результаты испытания на кольцевой опоре дисков оксида алюминия AI2O3, полученных методом электроимпульсного спекания

В таблице 1 представлены результаты изгиба на кольцевой опоре дисков оксида алюминия AI2O3 с применением инденторов двух типов. При расчете разрушающего напряжения приняли µ=0,24.

№ образца	Наконечник	h, мм	Рмакс, Н	σмакс, МПа	<омакс>, МПа
•	индентора				
1		2,7	1240	204	
2		3,2	1920	225	
3	Плоский	2,4	1290	269	250
4		3,0	2140	285	
5		3,0	2025	270	
6		2,3	883	284	
7		3,2	2130	313	
8	Сферический	2,2	713	255	308
9		2,6	1270	306	
10		2,7	1750	385	

Таблица 1. Результаты испытания дисков из оксида алюминия

На рис. 4 приведены характерные диаграммы изгиба дисков оксида алюминия, полученные с применением инденторов с плоским и сферическим наконечниками.

Разрушение дисков оксида алюминия было абсолютно хрупким с динамическим разделением на мелкие осколки при максимальной нагрузке и линейных диаграммах изгиба вплоть до разрушения. Это свидетельствуют о том, что оксид алюминия по сравнению с графитом является более хрупким материалом. В этой связи можно ожидать, что при изгибе дисков оксида алюминия индентором с плоским наконечником будет получено истинное сопротивление материала разрыву, учитывая тенденцию приближения расчетного значения прочности материалов по формуле (1) к истинному значению прочности при растяжении с увеличением хрупкости (от чугуна к графиту и оксиду алюминия). При этом предпочтение нужно отдать методу испытания дисковых образцов на кольцевой опоре с применением индентора с плоским наконечником по сравнению с применением индентора с осферическим наконечником.

сферическим наконечником оказались больше на 23% и имели существенно больший разброс значений (см. таблицу 1).



Рис. 4. Характерные диаграммы изгиба дисков на кольцевой опоре; применены инденторы с плоским и сферическим наконечниками. Цифрами обозначены номера образцов из таблицы 1.

Анализируя результаты испытаний, представленных на рис. 4 и в таблице 1, и учитывая результаты испытания образцов из графита [13], можно отметить следующее.

- 1. Диапазон нагрузок хрупкого разрушения образцов (графит, оксид алюминия) двумя методами испытания практически одинаков, тогда как разрушающие напряжения значительно разнятся.
- 2. Различие разрушающих напряжений уменьшается (от 1,5 до 1,2 раз) с увеличением толщины образцов.

Исследуем этот эффект. Учитывая единый диапазон нагрузок разрушения образцов двумя методами, представим формулы (1) и (3) в виде произведения одинакового параметра P/h2, имеющего размерность напряжения, и безразмерных коэффициентов k1 и k3 соответственно для формул (1) и (3). Таким образом, различия в значениях разрушающих напряжений оказались обусловлены различной зависимостью констант k1 и k3 от входящих в них величин. Так в формулу для коэффициента k1 входят коэффициент Пуассона µ, отношение диаметров D/d, которые не зависят от толщины испытываемого образца. То есть, коэффициент k1 не изменяется с изменением толщины образца. Коэффициент k3 зависит от коэффициента Пуассона и отношения диаметра опорного кольца к толщине образца D/2h, что, естественно, приводит к изменению коэффициента k3 с изменением толщины испытываемого образца. На рис. 5 приведена зависимость коэффициентов k1, k2 и k3 от толщины испытываемого образца.



Рис. 5. Зависимость коэффициентов k1, k2 и k3 от толщины испытываемого образца при μ=0,3 (сплошная линия) и μ=0,2 (пунктир).

Имеет место практически линейная зависимость коэффициента k3 от толщины образца, причем, увеличение толщины образца от 1,4 до 2,7 мм (допустимый диапазон изменения толщины для образца диаметром

15 мм, испытываемого на кольцевой опоре) приводит к снижению коэффициента k3 с 2,07 до 1,66 при μ=0,3. В этом диапазоне толщин коэффициент k3 всегда больше коэффициента k1, который равен 1,23 при μ=0,3 и 1,17 при μ=0,2. Изменение μ с 0,3 на 0,2 практически не сказалось на коэффициентах k1 и k3. Анализируя с тех же позиций соотношение между результатами, полученными при применении сферического и тороидального наконечников и расчета по формулам (2) и (3) в предположении совпадения нагрузок разрушения образцов одинаковой толщины, приходим к выводу, что расхождение будет еще больше (соотношение между коэффициентами k2 и k3).

Для оценки сопротивления разрыву образцов толщиной большей, чем 3 мм при диаметре 15 мм, необходимо использовать другие методы испытания, например, «бразильский тест» [14].

5. Заключение

Показано, что расчетная прочность дисков, испытанных на изгиб на кольцевой опоре зависит от характера их разрушения, вида диаграммы изгиба и может представлять собой как прочность материала, приближающуюся к прочности при сжатии (чугун), прочность при растяжении (оксид алюминия) или приближающиеся к значениям прочности при растяжении (графит). Наиболее обоснованными оказались результаты испытаний, полученные с применением индентора с плоским наконечником (совпадающие с характеристиками прочности материалов и минимальным разбросом значений). Дано объяснение расхождению результатов испытаний с использованием двух типов инденторов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Munir Z. A., Anselmi-Tamburini U., Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method // *Journal of Materials Science*. 2006. V. 41. P. 763–777. DOI: 10.1007/s10853-006-6555-2.
- Yu. Min, Grasso Salvatore, Mckinnon Ruth, Saunders Theo and Reece Michael J. Review of flash sintering: materials, mechanisms and modeling // Advances in Applied Ceramics. 2017. V. 116. N 1. P. 24–60. DOI:10.1080/17436753.2016.1251051.
- 3. Menezes R.R., Sout P.M., Kiminami R.H.G.A. Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects // *Ceramica*. 2007. V. 53. Iss. 325. P. 1-10.
- 4. Bashlykov S.S., Demenyuk V.D., Grigor'ev E.G., Olevskii E.A., Yurlova M.S. Electropulse consolidation of UN powder // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2014. T. 5. P. 278-283. DOI: 10.1134/S2075113314030034.
- 5. Фридман Я.Б., Ройтман И.М. Испытание на изгиб дисков с опорой по контуру / Заводская лаборатория. 1948, № 10, с. 1238-1240.
- Методы испытания, контроля и исследования машиностроительных материалов (справочное пособие под общей ред. А.Т. Туманова). Т. II. Методы исследования механических свойств металлов. М.: Машиностроение, 1974 г. 320 с.
- Goltsev V. Y. and Gribov N. A., (2017), "The Use of Thin Disc Samples for the Determination of the Tear Resistance of Brittle Materials" / 15th International School-Conference "New materials – Materials of innovative energy: development, characterization methods and application" // KnE Materials Science. P. 148–154. DOI: 10.18502/kms.v4i1.2139.
- 8. ASTM C 1499-09. Standard Test Method for Montonics Equibiaxial Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
- 9. Khaleghi E., Yen-Shan Lin, Meyers M.A. and Olevsky E.A. Spark plasma sintering of tantalum carbide // *Scripta Materialia*. 2010. T. 63. P. 577-580. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2010.06.006.
- 10. ISO 6872. Dentistry–ceramic materials. Geneva: International Organization for Standardization, 2006.
- 11. Timoshenko S. Theory of Plates and Shells, McGraw-Hill, New York, 1940. 492 p.

- 12. Самохин А.В., Алексеев Н.В., Цветков Ю.В. Плазмохимические процессы создания нанодисперсных порошковых материалов // *Химия высоких энергий*, 2006, 40, №2, 120-126.
- Goltsev V.Yu., Grigoriev E.G, Osintsev A.V, Plotnikov A.S and Sedegov A.S. Comparison of two test methods for bending small disks on an annular support // *IOP Publishing*. *Journal of Physics: Conference Series*. 1431 (2020) 012014. DOI:10.1088/1742-6596/1431/1/012014.
- Grigoryev E.G., Goltsev V.Yu, Gribov N.A., Osintsev A.V. Plotnikov A.S. and Smirnov K.L. Determination of the Mechanical Properties of the Materials Produced by Electric Pulse Powder Consolidation // ISSN 0036-0295, *Russian Metallurgy (Metally)*, vol. 2020, No 4, pp. 493-499, 2020. DOI: 10.1134/S0036029520040096, 2019, Pulished in Deformatsiya i Razrushenie Materialov, 2019, No 12, pp. 29-36.

ИЗМЕРЕНИЕ ЧИСЛЕННОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ НАНОЧАСТИЦ В ЖИДКИХ СРЕДАХ DIRECT MEASUREMENT OF THE CONCENTRATION OF NANOPARTICLES IN LIQUID MEDIA

Седенков П.Н.², Курьяков В.Н.¹

Sedenkov P.N., Kuryakov V.N.

¹ Россия, Институт проблем нефти и газа РАН, vladimir.kuryakov@ipng.ru ² Россия, ООО «НП ВИЖН», pavel.sedenkov@yandex.ru

Доклад посвящен описанию принципа работы и технических характеристик методики и прибора, разработанного авторами [1]. Данная методика позволяет проводить прямые измерения численной концентрации нанообъектов в жидких средах. В основе данного метода лежит принцип наблюдения при помощи ультрамикроскопа. Используя обычный оптический микроскоп и лазер, в качестве источника освещения образца, можно увидеть рассеяние лазерного излучения от отдельных наночастиц, находящихся в жидкости. Специальное программное обеспечение, разработанное авторами, позволяет проанализировать получаемые изображения и измерить численную концентрацию нанообъектов в исследуемой жидкости. Метод применим для измерения концентраций частиц с размером до 10-50 нм, в зависимости от материала частиц. В докладе будет продемонстрированы результаты применения разработанного авторами прибора для измерений концентраций нанообъектов различной природы (наночастицы металлов, наночастицы SiO₂, магнитные наночастиц и др.).

Работа выполнена в рамках договора №3496ГС1/57460 от 07.03.2020 (код 0057460) с Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (Фонд содействия инновациям).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Сайт с описанием принципов работы прибора для измерения концентрации наночастиц в жидких средах. [Электронный pecypc]. URL: http://npcounter.ru (дата обращения 19.09.2019).

МОНИТОРИНГ ОБОРОТНОЙ ВИБРАЦИИ РОТОРНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ROTARY EQUIPMENT VIBRATION MONITORING

Скворцов О.Б.1,2

Skvorcov O.B.

¹ Российская Федерация, Институт машиноведения РАН

² Российская Федерация, НТЦ «Завод балансировочных машин», skv@balansmash.ru

Введение

Исследование оборотной вибрации выполняется как на различном роторном промышленном оборудовании, а также на специализированных балансировочных стендах и лабораторных стендах специального назначения [1]. При исследовании роторных механизмов важно значение имеет контроль вибрации на оборотной частоте. При этом изменение оборотной частоты может вызывать резонансные явления в поведении ротора и сопровождаться попаданием в области неустойчивой работы, связанные например в влиянием трения в подшипниковых узлах.

Цель исследования — определение условий корректного мониторинга вибрационного состояния роторного оборудования по результатам измерения оборотной вибрации. Основная задача мониторинга оборотной вибрации — выбор контролируемых параметров при решении задач диагностирования, прогнозирования и противоаварийной защиты роторного узла.

Мониторинг оборотной вибрации с учетом причин ее возникновения

Основной причиной оборотной вибрации в большинстве случаев является наличие небаланса ротора. Влияние небаланса проявляется на всех оборотных частотах, но величина такой вибрации зависит от оборотной частоты и сворйств роторного узла.

На рис.1 представлен внешний вид балансировочной машины БМ-300 и роторного стенда для исследования работы роторного оборудования.

При определенных оборотных частотах, называемых критическими, роторный узел может терять устойчивость работы из-за динамического прогиба вала ротора [2]. Величину критической частоты следует оценить при исследовании вибрации ротора. Эта частота связана с жесткостью ротора. Жесткость вала *с* определяется выражением

$$c = \frac{AEJ}{l^3} (1),$$

где *A* – безразмерный коэффициент зависящий от особенностей крепления ротора; *E* – модуль Юнга материала вала в Па; *J* - момент инерции сечения вала в м⁴; *I* - длина вала в метрах. Величина коэффициента *A* от 3 для консольного ротора на одной опоре до 192 для двухопорного ротора с закрепленных в их подшипниках шеек вала. Для двухопорного ротора со свободным положением вала на роликах *A*=48. Значительный разброс в значениях этого коэффициента, даже в случае роторных узлов простой конструкции, не позволяет с высокой точностью оценить теоретические значения критических частот.

Статический прогиб ротора массой *т* под действием собственного веса равен

$$y_{CT} = \frac{mg}{c} (2),$$

где *g* – ускорение земного притяжения.

При известной жесткости с и массе ротора *т* критическая оборотная частота *f_{KP}* определяется выражением

$$f_{KP} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{c}{m}}$$
 (3).



(a)



(б)

Рис. 1. Внешний вид балансировочной машины для определения дисбаланса роторов (a) и роторного стенда (б) для исследования влияния дефектов роторного узла на его вибрационные характеристики.

Важно отметить, что при частотах вращения выше критической динамический прогиб вала становится отрицательным и уменьшается с увеличением частоты вращения. Считается, что при *f*<*f*_{*KP*} ротор является «жестким», а при *f*>*f*_{*KP*} «гибким». Поскольку на критической частоте вращение вала неустойчиво в качестве критериев выбора используют условия *f*<(0,7÷0,8)*f*_{*KP*} для «жесткого» ротора и *f*>(1,2÷1,3)*f*_{*KP*}для «гибкого» ротора. Работа даже идеально сбалансированного ротора при приближении к критической частоте вращения может стать неустойчивым, поскольку центробежная сила будет уравновешиваться упругими силами деформации при любой деформации ротора.

В [2] показано, что критическая частота вращения *f_{кP}* соответствует собственной частоте ротора. Для случая ротора в виде массивного вала с массой единичной длины *µ* вала и без тяжелого диска величина критической частоты

$$f_{KP} = \frac{n^2 \pi}{2l^2} \sqrt{\frac{EJ}{\mu}^2}$$
 (4),

где *n* – натуральное число (*n* = 1, 2, 3 …). Различным *n* соответствуют разные критические частоты (первая, вторая и т.д.). Форма линии упругой деформации вала при критической частоте *n*-ого порядка является синусоидальной при числе полуволн, равном порядку критической частоты. Примеры оценки критических частот для роторов различного типа можно найти в [2].

Небаланс роторного узла является одной из наиболее распространенных причин увеличенной оборотной вибрации. Повышенный уровень оборотной вибрации может быть связан и с другими причинами: несоосностью и коленчатостью составного вала, искривлении линии вала, задеваниями, неточностью обработки поверхности шейки ротора, дефектами подшипников, нарушения плотности соединений элементов опоры. Контроль оборотной вибрации, а также ее второй и третьей гармоник, по величине амплитуды, фазы и наличию модуляции может быть эффективным средством диагностирования состояния роторного узла [3]. Программные и аппаратные решения определения амплитуды и фазы оборотной вибрации подробно рассмотрены в [4]. Наиболее распространенным и широко применяемым методом определения «мгновенных» оценок амплитуды и фазы оборотной составляющей, а также ее гармоник, является использование дискретного преобразования Фурье (ДПФ) на интервале кратном половине оборотной частоты с синхронизацией по сигналам датчика фазовой метки. Получаемые «мгновенные» оценки используются как для оценки наличия модуляции, так и для последующей статистической обработки с целью повышения точности в условиях низкого отношения уровней сигналов и шумов (SNR). Хотя точность статистических оценок при использовании расчета ДПФ по длинным реализациям близка к точности усредненных «мгновенных» ДПФ оценок при общем равном измерительном времени Тизии использование данных о «мгновенных» значениях амплитуд и фаз оборотной вибрации позволяет получить более детальную диагностическую информацию о вибрационном состоянии роторного узла. Контроль за наличием гармоник оборотной частоты необходим для детализации причин появления оборотной вибрации. Например, наличие несоосности сопровождается появлением не только оборотной вибрации, но и ее гармоник [5].

При оценке необходимости выполнения балансировочных работ величина оборотной вибрации является основным критерием. В [6] отмечено, что выполнение работ по балансированию ротора возможно если нестабильность оценки фазы оборотной вибрации не превышает 5 угловых градусов, а амплитуда оборотной вибрации составляет не менее 50% от амплитуды общего уровня вибрации. На практике необходимость выполнения балансировочных работ часто возникает и в случаях существенно белее низкого уровня оборотной вибрации и при высоком уровне аддитивных помех и шумов. При заданном соотношении сигнал/шум

$$SNR = \frac{RMS(Ua(f_{OEP}))}{RMS(noise)}$$
(5)

использую численное моделирование можно получить зависимости относительной ошибки оценки амплитуды оборотной вибрации и абсолютной погрешности оценки ее фазы, которые показаны на рис. 2, соответствующих получению «мгновенных» оценок или малому измерительному времени.



Рис. 2. Зависимость погрешностей оценки амплитуды и фазы оборотной вибрации с частотой 10,2 Гц от отношения сигнал/шум при усреднении M=2, Т_{изм}=0,2 сек (а) и при усреднении M=8, Т_{изм}=0,8 сек (б) при различных заданных частотах дискретизации f_к.

Для случая усреднения по большому количеству «мгновенных» оценок такие погрешности могут быть существенно снижены, как показано на рис. 3.



Рис. 3. Зависимость погрешностей оценки амплитуды и фазы оборотной вибрации с частотой 10,2 Гц от отношения сигнал/шум при усреднении М=64, Т_{изм}=6,4 сек (а) и при усреднении М=256, Т_{изм}=25,6 сек (б) при различных заданных частотах дискретизации f_к.

Обнаружение дисбалансов в процессе балансировки сопровождается снижением их величины и соответствующим снижением уровня оборотной вибрации. Измерение такой оборотной вибрации основано на применении ДПФ. Точность получаемых оценок в значительной мере определяется соотношением сигнал/шум. При типовых уровнях допустимого остаточного дисбаланса уровень составляющей оборотной вибрации часто существенно ниже уровня других аддитивных случайных и детерминированных помех и шумов. В ряде случаев в процессе балансировки желательно визуализировать вибрационные сигналы во временной области. Такаю возможность, как правило, имеется в программном обеспечении для балансирования. Полный временной сигнал роторного узла даже при низкой оборотной частоты обычно наблюдается в виде сравнительно коротких

фрагментов длительностью в несколько периодов оборотной частоты. Наблюдать на фоне такого сигнала оборотной вибрации возможно за счет использования аналоговой или цифровой полосовой фильтрации. Простые фильтры при этом могут вносить существенные фазовые искажения. Более удобно использование полосовых цифровых фильтров с нулевым фазовым сдвигом [7]. Недостатком этой методики является необходимость сохранения в памяти значительных массивов данных о реализации. Другой метод выделения оборотной использование синхронного накопления. При его использовании достаточно использование одного массива длиной в одну реализацию, в котором синхронно суммируются последовательные реализации входного сигнала. Такое накопление реализует функцию гребенчатого фильтра выделяющего оборотные и кратные ей составляющие в сигналах.

Заключение

Исследования оборотной вибрации предполагает контроль удаленности рабочей оборотной частоты от оценок значения таких частот по теоретическим моделям и их экспериментальных оценок, получаемых измерениями по собственным частотам и по результатам динамических измерений в режимах разгона-выбега. Величина контролируемой вибрации на оборотной частоте может изменяться в большом динамическом диапазоне в зависимости от качества балансировки ротора. Оценка качества балансировки невозможна в области частот вращения близких к критическим. Даже для «идеально» сбалансированного ротора имеются составляющие оборотной вибрации связанные с влиянием трения, трансверсальных путей распространения вибрации в опорах и влиянием поперечной чувствительности используемых датчиков вибрации. Наличие коррелированных с влиянием дисбаланса ротора составляющих вибрации и составляющих на оборотной частоте имеющих случайный характер, а также некоррелированных с влиянием дисбаланса существенно осложняет процесс исследования оборотной вибрации. Изменения соотношений сигнала оборотной вибрации и шума в большом динамическом диапазоне требует использования адаптивных методов усреднения «мгновенных» оценок оборотной вибрации, оцениваемых при выполнении мониторинга для оптимизации измерительного времени, что имеет важное значение в условиях использования результатов мониторинга вибрации [8].

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Витушкин В.В., Жигулёвцев Ю.Н. Исследование динамической неуравновешенности вращающейся механической системы // Инженерный журнал: наука и инновации. № 5. 2020. 18 с.
- 2. Коротков В.А., Татаренко Ю.В. Расчет критической частоты вращения двухопорных роторов компрессоров и детандеров динамического принципа действия: Учеб.-метод. пособие. СПб.: Университет ИТМО, 2015. 60 с.
- Зигельман Е.Б., Скворцов Д.Ф., Лощинин И.А. Исследование возможности вибродиагностики среднеоборотных дизель-генераторов // Известия высших учебных заведений. Машиностроение. № 6. 2013. — С. 42—48.
- 4. Скворцов О.Б. Анализ вибрационных сигналов при решении задач балансировки роторов // Автоматизация. Современные технологии. № 2. 2018. С.60—66.
- 5. 5. Станкевич А.Ю., Куцубина Н.В., Санников А.А. Эксплуатационная несоосность сопрягаемых валов бумагоделательного оборудования // Fundamental research. № 7. 2015. — С. 718—721.
- 6. Основы балансировки роторов. Балтех, 55 с. [Электронный pecypc]. https://baltech.name/p52879307osnovy-balansirovki-rotorov.html
- Морозов К.Д., Скворцов О.Б. Выбор фильтров для систем активного управления виброакустическими процессами // Научные труды IV Международной научной конференции «Фундаментальные исследования и инновационные технологии в машиностроении» М., Издательский дом «Спектр», 2015. – С. 173 – 175.

 8. Вибрационный мониторинг и прочность конструкционных элементов с учетом инерционных свойств материалов при воздействии широкополосной вибрации // Инженерный журнал: наука и инновации. № 6. 2020. – 18 с.

ВЕРИФИКАЦИЯ МОДЕЛЕЙ МЕХАНИЧЕСКИХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЛАНИРУЕМЫХ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

VERIFICATION OF MODELS OF MECHANICAL VIBRATION SYSTEMS BASED ON PLANNED COMPUTING EXPERIMENTS

Статников И.Н., Фирсов Г.И.

Statnikov I.N., Firsov G.I.

Россия, Институт машиноведения им А.А. Благонравова РАН, firsovgi@mail.ru

Построение и исследование моделей механических колебательных систем тесно связано с процедурами оценки адекватности построенных моделей протекающим в этих системах динамическим процессам. Обычно задачу адекватности модели сводят к процедуре параметрической идентификации [1, 2], т.е. к определению набора численных значений параметров системы, обеспечивающим минимальное расхождение в заданной метрике экспериментальных и теоретических значений тех или иных характеристик системы: временных, частотных и т.д. Вместе с тем следует учитывать, что определение значений параметров системы по экспериментальной информации в общем случае представляет собой задачу, некорректную по Адамару, т.е. любой заданной экспериментальной характеристике может соответствовать бесконечное множество возможных приближений.

Так, при аппроксимации передаточной функции линейной системы рациональной дробью вида $H(p) = \sum_{i=0}^{n} a_i p^i / \sum_{i=0}^{m} b_i p^i$ эту дробь можно представить в виде образа вектора ее коэффициентов $e(a_0, a_1, ..., a_n; b_o, b_1, ..., b_m)$ при отображении H из r = n + m + 2-векторного пространства E в пространство функций C(a,b), непрерывных на отрезке [a, b]. В пространстве E задана обычная норма $\|e\|_{E^r} = \left(\sum_{i=1}^{r} e_i^2\right)$. При этом, несмотря на непрерывность отображения H_i непрерывность отображения H_i при рациональной $\|e\|_{E^r} = \left(\sum_{i=1}^{r} e_i^2\right)$. При $H(E^r) \subset C(a,b)$ не имеет места [3]. В частности, непрерывность нарушается в точках, где числитель и

знаменатель дробно-рациональной функции имеют хотя бы по одному близкому корню. Нарушения непрерывности обратного отображения приводят к неустойчивости задачи восстановления аналитического вида дробно-рациональной функции. Поэтому для определения коэффициентов передаточной функции приходится применять различные формы метода регуляризации А.Н. Тихонова.

Для верификации модели может быть использован специально спланированный вычислительный эксперимент, который позволит выделить области значений параметров, в которых функционирование модели в достаточной степени адекватны экспериментальным наблюдениям. Не рассматривая используемые оценки адекватности модели, сконцентрируемся на вопросе построения такого плана вычислительного эксперимента, который позволит решить поставленную задачу: оценить области значений параметров, при которых наблюдаются те или иные особенности поведения модели, отражающие соответствующие состояния исследуемого объекта. В качестве примера используем данные экспериментального исследования динамики механизмов поворотных столов, входящих в состав машин различного технологического назначения, для целей их диагностики.

При диагностировании унифицированных поворотных столов в ряде случаев выявляемые дефекты связаны с изменением ряда параметров вследствие естественных процессов разгерметизации, износа и разрегулирования. При этом изменения различных параметров могут порознь или в совокупности приводить к одному и тому же дефекту, поэтому выделить конкретную причину его возникновения достаточно трудно. Укажем также на отсутствие норм на допустимые значения для многих параметров, подверженных изменению. Кроме того, во многих случаях отсутствуют возможности прямого изменения тех или иных изменяющихся параметров механизма или сами процессы измерения оказываются очень трудоемкими. Поэтому предлагается, при наличии математической модели, адекватной исследуемым процессам работы механизма, решать часть диагностических задач с помощью того или иного вида анализа результатов математического моделирования на ЭВМ. В частности: выделить среди параметров математической модели значимые, изменения которых действительно приводят к возникновению дефектов; определить область значений выделенных параметров, в пределах которой появления дефектов не произойдет. В результате экспериментальных исследований установлено, что в ряде случаев в механизме поворотного стола после остановки планшайбы на «жестком» упоре может происходить заклинивание червячного зацепления, т.е. при определенных значениях крутящего момента червяк не вращается. При дополнительном воздействии на червях происходит его «страгивание», и в дальнейшем механизм движется только под действием гидромотора.

Математическая модель, описывающая движение механизма при его торможении и остановке с учетом воздействия на него упругого звена — фиксатора, имеет вид:

$$\frac{dp_1}{dt} = \left(\frac{1}{v}p_{\rm H} - \frac{1}{v}p_1 - \frac{q}{R_4}\frac{dx}{dt}\right) \left(\frac{1}{E} + \alpha \frac{p_0}{p_1^2}\right)^{-1} \frac{1}{W_1};$$
(1)

$$\frac{dp_2}{dt} = \left(\frac{q}{R_4}\frac{dx}{dt}_{\rm H} - \frac{p_2 - p_e}{K}\right) \left(\frac{1}{E} + \alpha \frac{p_0}{p_2^2}\right)^{-1} \frac{1}{W_2};$$
(2)

$$\frac{d^2 x}{dt^2} = \left(\frac{K_{\rm M}}{R_4}(p_1 - p_2) - Rtg\left(\frac{0,0175}{0,0145\left(\frac{dx}{dt}\right)^{0,6}} + 0,16\right)\cos\lambda - R\sin\lambda\right)\frac{1}{J};\tag{3}$$

$$\frac{d^2 y}{dt^2} = \left(m_2 tg \lambda \frac{d^2 x}{dt^2} - c_2 x tg \lambda - c_2 \psi - (c_1 - c_2) y \right) \frac{1}{m_1 + m_2};$$
(4)

$$\frac{d^2\psi}{dt^2} = \left(xtg\lambda - y - \psi\right)c_2 - c_3\psi - F_{\rm rp}(\dot{\psi})\right)\frac{1}{m_3};$$
(5)

$$R = \left(m_1 \frac{d^2 y}{dt^2} + c_1 y\right) \left(\cos \lambda - tg \left(\frac{0,0175}{0,0145 \left(\frac{dx}{dt}\right)^{0.6} + 0,16}\right) \sin \lambda\right)^{-1};$$
(6)

$$F_{\rm rp}(\dot{\psi}) = \begin{cases} +F & \text{если } \psi < 0, \\ -F & \text{если } \psi > 0, \\ c_3 \psi - c_2 (\psi - y - xtg \lambda) \psi = 0, \\ |c_2 (\psi - y - xtg \lambda) - c_3 \psi| < F_{\rm rp}, \end{cases}$$
(7)

где p_1 , p_2 - давления в полостях гидромотора; $p_{\rm H}$ - давление настройки переливного клапана; v - характеристика переливного клапана; $K_{\rm M}$ - коэффициент момента гидромотора; q - удельный расход гидромотора; R_4 - радиус делительного диаметра червяка; E - модуль упругости рабочей жидкости; α - процент воздуха в рабочей жидкости; p_0 - атмосферное давление; W_1 , W_2 - объем нагнетательной и сливной полостей гидромотора; λ - угол наклона витков червяка; K - коэффициент сопротивления потоку рабочей жидкости, создаваемый стабилизатором скорости; c_1 , c_2 , c_3 - жесткости осевой опоры червяка, кинематической цепи и узла фиксации соответственно; x, y - координаты движения червяка; J, m_1 - масса червяка по осям x, y, m_2 - масса червячного колеса; ψ - координата планшайбы; m_3 - масса планшайбы; $F_{\rm Tp}(\psi)$ - сила трения в опорах планшайбы; $p_{\rm e}$ - подпор давления в сливной магистрали.

Экспериментами установлено, что параметрами, подверженными изменениям в процессе работы механизма, являются *c*₁, *c*₂, c₃, *K*, *m*₃, *α*, *p*_H, *F*_{тр}($\dot{\psi}$). Они образуют восьмимерный вектор \overline{b} . Заклинивание состоит в том, что движущий момент *M*_{дв}, развиваемый гидромотором, меньше момента трения червяка *M*_{тр}:

$$M_{\rm AB} = K_{\rm M} \left(p_1 - p_2 \right) < R R_4 \left(f \cos \lambda - \sin \lambda \right) = M_{\rm Tp} \tag{8}$$

где *f* – коэффициент трения в червячном зацеплении [4].

Критерием отсутствия заклинивания является величина разности между движущим моментом $M_{дв}$ и моментом трения M_{tp} , приложенных к червяку, которая, в конечном итоге, является функцией вектора коэффициентов математической модели \overline{b} (c_1 , c_2 , c_3 , K, m_3 , α , p_{H} , F_{tp}) $\mathcal{D}(\overline{b}) = M_{db} - M_{tp} > 0$. Из условия отсутствия заклинивания следует требование к функции $\mathcal{D}(b) \mathcal{D}(\overline{b}) \to \max$. В исходном состоянии компоненты вектора \overline{b} образуют многомерную область $\mathcal{G}(\overline{b})$:

$$b_i^* < b_i < b_i^{**},$$
 (9)

где $j = 1, 2, ..., r, r = 8. b_j^*, b_j^{**}$ - предельные значения варьируемого параметра.

С учетом модели (1) - (7) и неравенств (8) и (9) математическая постановка задачи примет такой вид:

определить параметры b_{e} , где e < r и оказывают, в среднем, существенное влияние на значения $\Phi(\overline{b})$;

на основе выделенных релевантных параметров определить такую область $G_0(\overline{b}) \subseteq G(\overline{b})$, что $\forall \overline{b}^0 \in G_0(\overline{b})$ и выполняется условие $|\Phi(\overline{b}^0) - \Phi^+| \leq \varepsilon$, где 0 < ε << 1, Φ^+ - заранее известное или вычисленное в ходе эксперимента экстремальное значение $\Phi(\overline{b})$.

Задача решалась на основе разработанного в ИМАШ РАН метода планируемого ЛП-поиска (ПЛП-поиска) [5, 6], который объединяет стохастические модели, свойственные методу Монте-Карло, и планирование вычислительного эксперимента. При этом благодаря одновременной реализации идеи дискретного квазиравномерного по вероятности зондирования J – мерного пространства варьируемых параметров α_j (j = 1,...,j) и методологии планируемого математического эксперимента, с одной стороны, осуществляется глобальный квазиравномерный просмотр заданной области варьируемых параметров, а, с другой стороны, появляется возможность применить многие формальные оценки из математической статистики. В основание метода положена рандомизация расположения в области $G(\vec{\alpha})$ векторов $\vec{\alpha}$, рассчитываемых по ЛПт-сеткам [7], и которая возможна благодаря тому, что весь вычислительный эксперимент производится сериями. В ПЛП-поиске на сегодняшний день можно варьировать одновременно значения до 51-го параметров (J = 51). Для рандомизации (случайного смешения уровней варьируемых параметров α_{ijk}) дискретного обзора $G(\vec{\alpha})$ могут быть использованы многие существующие таблицы равномерно распределенных по вероятности целых чисел. В ПЛП-поиске алгоритм рандомизации построен на использовании датчика псевдослучайных чисел q(0 < q < 1) из [7]. Рандомизация состоит в том, что для каждой h – ой серии экспериментов (h = 1,..., H(i, j)), где H(i, j) – объем

выборки из элементов для одного критерия Φ_{ijk} , вычисляется свой вектор случайных номеров строк \vec{j} (j_{1h} , ..., $j_{\beta h}$) в таблице направляющих числителей (ТНЧ) по формуле $j_{\beta h} = [R^*q] + 1$, а значения α_{ij} в h-ой серии рассчитываются с помощью линейного преобразования $\alpha_{ijh} = \alpha_{j^*} + q_{ihj\beta h} \times \Delta \alpha_j$, где: $\Delta \alpha_j = \alpha_{j^{**}} - \alpha_{j^*}$, $\alpha_{j^{**}}$ и α_{j^*} – соответственно верхние и нижние границы области $G(\vec{\alpha})$; $\beta = 1, ..., J, R$ – любое целое число (в ПЛП-поиске R = 51); j - фиксированный номер варьируемого параметра; i = 1, ..., M(j) - номер уровня j - го параметра в h – й серии; M(j) – число уровней, на которое разбивается j - ый параметр; в общем случае $j_{\beta h} \neq j$ (в чем и состоит одна из целей рандомизации). Таким образом, в результате рандомизации процесса проведения N вычислительных экспериментов образуется совокупность значений { $\tilde{\Phi}_{ijk}$ }, где $\tilde{\Phi}_{ijk}$ - среднее значение k-го критерия качества на \dot{r} м уровне j-го параметра,

Совокупности значений { $\tilde{\Phi}_{ijk}$ } позволяют на основе техники дисперсионного, регрессионного и топологического анализов дать ответы на все пункты постановки задачи. Отметим также психологический аспект в применении ПЛП-поиска: используемые совокупности { $\tilde{\Phi}_{ijk}$ } позволяют исследователю в диалоге с ЭВМ грубо (в линейном приближении) оценить влияния всех варьируемых коэффициентов уравнений на каждый критерий качества. Таким образом, "проклятие размерности" по Беллману уже на предварительном этапе исследования в значительной мере уменьшает свое отрицательное воздействие на ход решения задачи. Данная процедура формирования планов вычислительного эксперимента на основе ПЛП-поиска реализована с помощью математического пакета МАТLAB.

Значения каждого параметра определялись по формуле $b_{ji} = b_j + (b_j^* - b_j^{**})$, где q_{ji} - числа Соболя; *i* - номер проводимого эксперимента; *j* - номер компоненты вектора \overline{b} . Значимость параметров оценивалась по критерию Фишера [8]. По результатам машинных экспериментов проводилась статистическая обработка данных (табл. 1). При 5%-ном уровне значимости параметры α_i , K_i , p_{H_i} , c_3 оказались значимыми.

Исходная область состояний $G(\overline{b})$ - следующие диапазоны изменения варьируемых параметров: c_1 , H/м - 200 10^5 - 400 10^5 ; c_2 , H/м - 100 10^5 - 200 10^5 ; c_3 , H/м - 150 10^5 - 300 10^5 ; m_3 , кг - 110 - 130; K, кг/с м⁴ - (0,12 - 1,0) 10^{11} ; α , % - 3 - 15; $F_{\text{тр}}$, H - 300 - 600; p_{H} , Mпа - 3,5 -5,0.

Парамотр	Степени свободы		Значения критериев	
параметр	ν ₁	ν_2	расчетный	табличный
C ₁ ,	96	7	1,5	3,23
C ₂	7	96	2,1	2,2
C3	7	96	3,2	2,2
m ₃	96	7	2,1	3,23
K	7	96	3,9	2,2
α	7	96	23,5	2,2
F _{TP}	96	7	2,95	3,23
р _н	7	96	2,6	2,2

Таблица 1. Результаты статистической обработки результатов машинных экспериментов

С целью проверки полученного результата были проведены две серии контрольных экспериментов (10) и (11) при двух различных значениях незначимых параметров и одном и том же диапазоне измерения значимых параметров, выбранных из условия достижения величиной $\Phi(\overline{b})$ наибольших значений. Это следующие диапазоны.

 $\alpha \in (0,3,0,094)$; $K \in (0,56,0,80)$ Kr/c M⁴; $p_{H} \in (3,6,3,8)$ Mna; $c_{3} \in (2,5,3)10^{7}$ H/m;

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций

$$m_{3,1}$$
=162 кг; F_1 =506 H; $c_{1,1}$ =3625 10⁴ H/м; $c_{2,1}$ =1062,5 10⁴ H/м; (10)

Для сопоставления показатели, характеризующие значения критерия $\Phi(\overline{b})$ в исходной области и в каждой из контрольных областей, сведены в табл. 2. Из сопоставления средних значений критерия $\Phi(\overline{b})$ следует, что в контрольных областях практически невозможно отыскать сочетания параметров, при которых произошло бы заклинивание. Далее видно, что при этом в контрольных областях существенно уменьшился разброс значений критерия $\Phi(\overline{b})$. Мы видим, что в контрольных областях максимальные значения Φ_{max} не намного меньше найденного в исходной области (соответственно на 12 и 12,5% меньше Φ_{max} в исходной области).

Показатоли	$\Delta \phi$	Контрольная область		
ПОКАЗАТЕЛЬ	ИСХОДНАЯ ООЛАСТЬ $\Psi(D)$ =90	(10)	(11)	
${ar \Phi}_0$	-51,25	141,30	141,32	
σ	185	10,02	10,46	
Φ_{max}	192	161	158	
Φ_{min}	-443	129,5	122,2	
$\Delta \Phi$ =(Φ_{max} - Φ_{min})	635	31,5	35,8	
$\Delta \Phi / \sigma$	3,43	3,14	3,42	

Таблица 2 - Значения критериев $\Phi(\overline{b})$ в исходной и контрольных областях

Важно также отметить, что в контрольных областях все показатели из табл. 2 мало между собой отличаются, что подтверждает вывод о несущественном влиянии параметров c_1 , c_2 , m_3 , F_{rp} на значения $\Phi(\overline{b})$. Уменьшение количества возможных параметров, влияющих на возникновение заклинивания, позволило сократить трудоемкости процедуры диагностирования и ремонта механизма. Опыт проведения наладочных и ремонтных работ показал, что среди значимых параметров наиболее часты отклонения за пределы допустимых значений параметра *K*, характеризующего качество работы стабилизатора скорости.

Учитывая трудоемкость проведения мероприятий, связанных с устранением причин заклинивания червячного зацепления, ремонтные работы целесообразно проводить в следующей последовательности: 1) отрегулировать давление в гидросистеме $p_{\rm H}$ так, чтобы 3,6 МПа < $p_{\rm H} \leq$ 3,8 МПа; 2) привести значения K в соответствие с рекомендуемым диапазоном из (11) путем замены стабилизатора скорости; 3) установить значение α из рекомендуемого диапазона (11), устраняя воздух из гидросистемы; 4) установить жесткость фиксатора c_3 из диапазона (11) путем замены фиксатора.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Статников И.Н., Фирсов Г.И. Определение динамических характеристик колебательных систем при неизвестном входе при динамических испытаниях машин и механизмов // Новые материалы и перспективные технологии. Том 1. – М.: ООО «Буки Веди», 2018. – С.823-829.
- Статников И.Н., Фирсов Г.И. Оценивание упруго-демпфирующих характеристик нелинейных колебательных систем машин при импульсном нагружении // Новые материалы и перспективные технологии. Том 1. – М.: ООО «Буки Веди», 2019. – С.427-432.
- 3. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. М.: Наука, 1979. 288 с.
- 4. Вейц В.Л. Динамика машинных агрегатов. Л.: Машиностроение, 1972. 324 с.
- 5. Статников И.Н., Фирсов Г.И. Проблемы интеллектуальной обработки информации при решении задач проектирования и идентификации динамических систем // Системы автоматизации в образовании, науке и производстве. АS'2011. Труды. Новокузнецк: Изд. Центр СибГИУ, 2011. C.45-51.

- 6. Статников И.Н., Фирсов Г.И. Интерактивное структурирование пространства параметров при проектировании динамических систем // Вестник Тамбовского государственного технического университета. 2015. № 1. С.36-41.
- 7. Соболь И.М. Многомерные квадратурные формулы и функции Хаара. М.: Наука, ГРФМЛ, 1969. 288 с.
- 8. Митропольский А.К. Техника статистических вычислений. М.: Наука, Гл. ред. физ-мат. лит. 1971. 576 с.

ВЛИЯНИЕ ОТВЕРДИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА ПОЛИОРГАНОСИЛОКСАНОВЫХ ПОКРЫТИЙ ECTECTBEHHOЙ СУШКИ INFLUENCE OF HARDENERS ON THE PROPERTIES OF POLYORGANOSILOXANE COATINGS OF NATURAL DRYING

Степин С.Н.^{1,2}, Сучков В.С.¹, Ибрагимов А.А.¹

Stepin S.N.¹², Suchkov V. S¹., Ibragimov A.A.¹

¹ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» ²Институт химии силикатов РАН 2

Полимерные кремнийорганические соединения, содержащие атомы кремния и углерода в составе элементарного звена макромолекулы, относятся к числу важнейших химических продуктов, необходимых для народного хозяйства. Наибольшее промышленное значение имеют полиорганосилоксаны (полисилоксаны), основная молекулярная цепь, которых построена из чередующихся атомов кремния и кислорода, а атомы углерода входят в состав боковых (обрамляющих) групп, связанных с атомом кремния. Иными словами, эти полимерные продукты являются органо-неорганическими гибридами, комплекс эксплуатационных свойств представляет собой сочетание характеристик органических полимеров и неорганических веществ. В качестве пленкообразователей для лакокрасочных материалов, как правило, используются олигомеры с невысокой молекулярной массой (до 6000), представляющие собой смеси продуктов гидролитической сополиконденсации смесей ди- и трифункциональных органохлорсиланов. Высокая термостойкость полиорганосилоксановых покрытий сочетается с хрупкостью, и, как следствие, недостаточно высокими физико-механическими характеристиками. Средством для устранения этих недостатков является термообработка до 250-300 °C, способствующая химическому структурирования пленкообразователя. Однако включение этой стадии в технологию формирования покрытий значительно сокращает область их применения [1, с. 114].

Решением данной проблемы является введение в состав лаков, красок, клеев и других лакокрасочных материалов, (отвердителей), которые участвуют в образовании трехмерной полимерной сетки в отсутствии нагрева. Включение в состав покрытий делает отвердители модификаторами, во многом определяющими комплекс эксплуатационных свойств лакокрасочной пленки в том числе в результате влияния на плотность сшивки. Последняя характеристика зависит от разветвлённости молекул отвердителя, функциональности узлов сшивки, длины и гибкости межузловых цепей.

Исходя из изложенного можно сделать вывод, что синтез и исследование структурирующих добавок, улучшающих эксплуатационные свойства кремнийорганических покрытий, является актуальной задачей, решение которой, с учетом сложности учета всех перечисленных выше факторов носит эмпирический характер.

Объектом исследования являлся лак SiAS-600 полиорганосилоксановая пленкообразующая основа которого синтезируется гидролитической сополиконденсацией трихлорфенил- и трихлорметилсиланов в смеси толуола и изобутанола. Синтезируемые этим методом полимерные продукты имеют различную молекулярную массу и достаточно сложную структуру со случайным распределением фрагментов линейного, циклического. разветвленного, циклолинейного, лестничного строения. С учетом того, что олигомеры содержат концевые

бутанолизированные силанольные группы, способные гидролизоваться влагой воздуха и проявлять реакционную способность, в качестве потенциальных отвердителей рассматривали соединения, содержащие силанольные и гидролизуемые алкоксидные группы.

С целью оценки влияния степени разветвлённости молекулы отвердителя, количества в ней функциональных групп и расстояния между ними на эффективность сшивки и свойства полиорганосилоксановых покрытий исследовали свойства последних, содержащих в качестве структурирующих добавок гаммааминопропилтриэтоксисилан (АГМ-9)

> C₂H₅O C₂H₅O–Si–CH₂–CH₂–CH₂–NH₂ C₂H₅O

и продукты его реакции с соединениями, характеристики которых приведены в таблице 1.

Химическое название	Коммерческая марка	Технпческие условия	Функциональ- ность
Диглицидиловый эфир неопентил-гликоля	Диглицидиловый эфир неопентил-гликоля Лапроксид НЕО		2
Триглицидиловый эфир полиоксипропилентриола	Лапроксид 603	ТУ 2226-033-10488057-2000	3
Полиоксипропилендиол	Лапрол 502	ТУ 2226-036-10488057-2004	2

Таблица 1. Характеристики прекурсоров - сореагентов АГМ-9 при получении отверидтелей



(3)

Реакции (1) — (3) осуществляли при 120 °С в реакционной колбе снабженной мешалкой, термометром, обратным холодильником, колбонагревателем и, в случае реакции (3), ловушкой Дина-Старка. Течение реакций (1) и (2) контролировали посредством мониторинга ИК-спектра реакционной массы после смешения исходных компонентов. Их завершение связывали с отсутствием идентификации полосы поглощения при 915 см⁻¹, характерной для деформационных колебаний эпоксидной группы. Контроль за протеканием реакции (3) осуществляли путем отслеживания количества выделяющегося этилового спирта. Завершение реакции фиксировали при прекращении выделения этого побочного продукта

Композиции, отверждаемые без подвода тепла, получали смешением лака и синтезированных отвердителей в заданных соотношениях и наносили на предварительно подготовленные металлические образцы с помощью метода пневмораспыления, а на стеклянные — ракелем. Толщина формируемых покрытий составляла 30±мкм. Поверхность образцов стали 08 кп и жести, готовили для нанесения покрытий для чего обрабатывали ее шкуркой №100 и последовательно протирали толуолом и ацетоном. Подготовка стеклянных образцов заключалась в протирке ацетоном.

Формирование покрытий контролировали посредством мониторинга их твердости, которую измеряли с помощью маятникового прибора согласно ГОСТ 5233-89. Процесс получения покрытий считали завершенным при достижении предельного, неизменного во времени значения этого параметра.

Эксплуатационные свойства сформированных покрытий (прочность при ударе, прочность при изгибе, адгезия) исследовали согласно соответствующей нормативной документации. Степень структурирования покрытий оценивали по содержанию гель-фракции, которое определяли путем исчерпывающей экстракции свободных пленок ацетоном в аппрате Соколята. Результаты исследования приведены в таблицах 1-4.

Данные, представленные в табл. 1, свидетельствуют о практическом отсутствии улучшения эксплуатационных свойств покрытий в результате включения в их состав АГМ-9.

Содержание АГМ-9, %	Адгезия, балл	Удар, см	Прочность при изгибе, мм	Количество противок ацетоном
0	5	< 5	> 20	1
1,5	4	< 5	> 20	1
3	5	< 5	> 20	1
5	5	< 5	> 20	1
10	5	< 5	> 20	1

Таблица 2. Свойства покрытий, содержащих АГМ-9

Нулевое или близкое к нулю содержание гель-фракции позволяет представить химические процессы, протекающие с участием АГМ-9 при формировании покрытий следующим образом. В процессе формирования покрытий происходит гидролиз пленкообразующей основы SiAS-600 под действием влаги воздуха. Отвердитель реагирует с продуктом гидролиза по двум алкоксидным группам, что приводит лишь к удлинению макромолекулярных цепей. Остальные алкоксидные группы, по-видимому, не участвуют в химических реакциях ввиду стерических затруднений.

Содержание, %	Адгезия,	Удар, см	Изгиб, мм	Количество протирок
	баллы			ацетоном
0	5	< 5	> 20	1
10	1	30	15	5
20	2	45	10	8
30	2	50	6	10

Анализ данных, представленных в *табл.3*, позволяет сделать вывод о том, что возрастание количества реакционноспособных функциональных групп в отвердителе АЛН по сравнению с АГМ-9, а, следовательно, и узлов сшивки в объеме покрытий, в сочетании с увеличением длины межузловых расстояний, оказывает положительное влияние на уровень химического структурирования полиорганосилоксана. Соответственно, наблюдается улучшение комплекса эксплуатационных свойств покрытий: увеличиваются адгезия, прочность при изгибе и ударе.

Дальнейшее увеличение количества узлов сшивки и длины межузловых расстояний при замене отвердителя АЛН на АЛ-92, как видно из данных табл. 4 способствует включению полимерных цепей в единую сетку, а также оптимизации исследованных свойств покрытий.

Содержание, %	Адгезия, баллы	Прочность при ударе, мм	Прочность при изгибе, мм	Количество двойных протирок ацетоном
Без добавки	< 5	< 5	> 20	1
10	2	< 5	10	4
15	0	50	3	12
20	0	50	3	37

Таблица 4. Свойства покрытий с отвердителем АЛ-95

Существенному улучшению эксплуатационных свойств полиорганосилоксановых покрытий способствует разветвленное строение макромолекулы отвердителя (*табл. 5*).

Содержание АЛ-93,	Адгезия, баллы	Прочность при	Прочность при	Количество двойных
%		ударе, мм	изгибе, мм	протирок ацетоном
Без добавки	< 5	< 5	> 20	1
10	2/2	35/40	1,5	3
20	1/1	50/50	1	4
30	1/1	50/50	1	5

Таблица 5. Свойства покрытий с отвердителем АЛ-93

В результате проделанного исследования можно сделать заключение о том, что на эффективность структурирующих добавок для полиорганосилоксанов влияют степень разветвленности их молекул, содержание реакционноспособных групп и расстояние между ними.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

1. Молотова, В.А. Промышленное применение кремнийорганических лакокрасочных покрытий. М., «Химия», 1978. – 112 с.

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ТОЧНОГО ИЗМЕРЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И ОПТИКО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ DETERMINATION OF IMPURITIES IN METALS AND METAL ALLOYS BY ICP-MS AND ICP-OES

Столбоушкина Т.П., Стахеев А.А.

Всероссийский научно-исследовательский институт физико-технических и радиотехнических измерений Московская область, Солнечногорский район, р.п. Менделеево, Россия mera@vniiftri.ru

Amount of impurities in different materials have received much attention in different fields of industry. Rapid and accurate determinations of impurities in low quantities are highly needed. Laboratories using ICP instruments are typically analyzing at ppb and ppt levels. Impurities presence in the reference material can contribute towards increased interferences. For an accurate ICP analysis, the certified reference material must list the concentrations of all the impurities presented at ppb and ppt levels. Specialists of VNIIFTRI carry out the development and testing for the type approval of the ICP-standards of metals in solutions.

Контроль содержания неорганических компонентов — чрезвычайно важная проблема, в решении которой заинтересованы практически все отрасли науки и техники, поскольку даже малейшие концентрации примесных элементов могут повлиять на широкий круг физических и химических свойств различных материалов. Специфические механические или химические свойства металлов часто зависят от наличия определенных элементов в материале. Поэтому крайне важно точное измерение концентрации микроэлементов в чистых металлах или сплавах.

Для определения примесного состава наиболее предпочтительно применение высокочувствительных и многоэлементных методов анализа, позволяющих одновременно измерить большое количество примесей с низкими концентрациями и с высокой точностью. Для анализа таких материалов применяются различные методы – нейтронно-активационный анализ, рентгено-флуоресцентный анализ и многие другие. В настоящей статье будут рассмотрены методы, получившие широкое распространение в лабораториях всего мира и обладающие всеми вышеперечисленными характеристиками – методы масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) и оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-ОЭС). С помощью данных методов возможно определить практически все элементы Периодической системы Д.И. Менделеева. В методах ИСП-МС и ИСП-ОЭС в качестве источника ионов используется индуктивно-связанная плазма, которая еще с середины 60-х годов прошлого века зарекомендовала себя как источник с высокой эффективностью ионизации большинства элементов.

Несмотря на все свои неоспоримые достоинства, данные методы имеют ряд недостатков, одним из которых являются интерференции, которые в свою очередь влекут за собой высокие трудозатраты на избежание загрязнения проб. К недостаткам можно отнести высокую стоимость оборудования, расходных материалов и повышенные требования к обслуживающему персоналу. При анализе примесных элементов в высокочистых веществах методом ИСП-МС также имеет место матричный эффект — подавление сигнала ионов анализируемых элементов вследствие влияния матричных ионов на рассеяние анализируемых элементов при их прохождении через интерфейс и ионную оптику из индуктивно-связанной плазмы в высоковакуумную часть масс-спектрометра.

При использовании методов ИСП-МС и ИСП-ОЭС высокие требования предъявляются также к реактивам и посуде, используемым при анализе. Поскольку данные методы, так или иначе, предполагают использование стандартных образцов для установления градуировочной зависимости выходного сигнала средства измерений от содержания определяемого компонента, то градуировка целесообразна только в том случае, если применяются надежные стандартные образцы с установленными метрологическими характеристиками. Разработанные во ФГУП «ВНИИФТРИ» стандартные образцы для методов с индуктивно связанной плазмой (ИСП-СО) можно смело применять для градуировки средств измерений с индуктивно связанной плазмой, поскольку их разработка

проводилась с учетом специфических требований данных методов. Относительная погрешность аттестованных значений ИСП-СО, которая составляет ± 0,5 %, позволит проводить более точную градуировку спектрометра. Помимо всего прочего, одним из основных преимуществ ИСП-СО является то, что кроме аттестованного значения массовой концентрации компонента у ИСП-СО аттестовано значение массовой доли компонента, что позволяет использовать более точный метод приготовления градуировочных растворов, что в свою очередь снижает неопределенность измерений, связанную с подготовкой растворов.

ИНТЕНСИВНАЯ ДЕФОРМАЦИЯ МЕТАЛЛА ПРИ ТОКОВЫХ И ИНЫХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ. НОВЫЕ ДАННЫЕ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ

INTENSIVE DEFORMATION OF METAL AT CURRENT AND OTHER ENERGY IMPACT. NEW DATA AND REGULATIONS

Троицкий О.А.¹, Сташенко В.И.¹, Скворцов О.Б.^{1,2} Troitsky O.A., Stashenko V.I. and Skvorcov O.B. ¹ Российская Федерация, Институт машиноведения РАН, oatroitsky@mail.ru ² Российская Федерация, НТЦ «Завод балансировочных машин»

Введение

Пропускание импульсного тока через одиночный осесимметричный проводник сопровождается последовательностью сложных преобразований электромагнитной энергии электрического импульса в механические, тепловые, акустические и вибрационные процессы [1]. Такие процессы можно представить в виде последовательности стадий, которые протекают в течение различных интервалов времени: от единиц микросекунд до нескольких секунд и более. Существующие многочисленные теории, сформулированные для описания происходящих при этом процессов, не всегда согласуются с получаемыми экспериментальными данными. Накопление таких экспериментальных данным имеет важное значение для решения практических задач, связанных с применением таких технологий как диагностика и неразрушающий контроль, электропластическая обработка металлов, электрический взрыва и т.п. В данной работе рассматриваются результаты исследования вибрационного отклика металлических проводников на пропускание электрических импульсов по нескольким каналам измерения в синхронном режиме сбора данных [2-5].

Методика экспериментальных исследований

На рис. 1 представлен пример обазца с датчиками для измерения вибрации проводника с использованием двух миниатюрных акселерометров. Синхронно с записью вибраций в поперечном и продольном направлениях выполняется измерение магнитного поля. Зависимость магнитного поля от времени позволяет контролировать текущую величину электрического тока через проводник на разных стадиях процесса взаимодействия электрического импульса с материалом проводника.

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций



Рис. 1 Два датчика вибрации (трехкомпонентные акселерометры S1 и S2 типа АП20), установленные на медном проводнике (медь M1) диаметром 3 мм и датчик магнитной индукции для измерения магнитного поля.

Сбор данных с датчиков и анализ получаемой информации выполнялся с использованием модуля сбора данных NI USB 4431 фирмы National Instruments и программной платформы LabVIEW этой фирмы.

На рис. 2 приведены зависимости изменения магнитного поля и ускорения от времени, позволяющие оценить динамику развития происходящих в материале проводника процессов.



Рис. 2 Динамические сигналы величины магнитного поля вокруг образца 1; поперечного 2 и продольного 3 ускорений для образца в виде проволоки из серебра диаметром 1 мм.

На интервале t_0 - t_1 электромагнитное поле внешнего электрического импульса, приложенного к проводнику, формирует механическое ударное воздействие, после которого в проводнике наблюдаются затухающие гармонические вибрационные процессы. Похожие процессы происходят и на интервале t_3 - t_4 в момент снятия внешнего электрического воздействия. Между этими моментами происходит относительно медленное из-за самоиндукции и скин-эффекта увеличение тока до момента t_2 , а затем ток через проводник остается близким к постоянному, до момента t_3 . Затухающий вибрационный отклик наблюдается и после окончания электрического импульса до момента t_5 .



Рис. 3 Графики сигналов вибрационного отклика поперечной (черный) и продольной (красный) вибрации на последовательность электрических импульсов чередующейся полярности. Образец из золотой проволоки диаметром 1

MM.

Воздействие электрических импульсов может быть не только единичным, но и в виде пакета импульсов одной или чередующихся полярностей. Вибрационный отклик для этого случая показан на рис. 3. Так в момент t_6 поступает второй импульс. К моменту t_7 амплитуда поперечных деформаций существенно снижается, а амплитуда продольных деформаций продолжает увеличиваться до момента t_8 окончания покета электрических импульсов. Отклик поперечной и продольной компонент вибрации таким образом может по разному изменяться во времени, что можно объяснить постепенным нагревом образца под действием электрических импульсов. Знак сигнала вибрационного отклика зависит от знака приложенного электрического импульса [6, 7]. Формы и частота сигналов поперечной и продольной вибрации при этом могут существенно отличаться, как это видно для двух соседних электрических импульсов, показанных на рис. 4.



Рис. 4 Поперечная 1а и 1b, а также осевая вибрация 2 как отклик на воздействие соседних электрических импульсов противоположной полярности для образца в виде проволоки из золота диаметром 1 мм.

Использование нескольких датчиков для синхронного измерения позволяет определить, что доминирующим типом поперечной вибрации образца являются изгибные колебания, что подтверждается видом сигналов поперечной вибрации, представленным на рис. 5. При этом изменение полярности внешнего электрического импульса приводит к инверсии как вибрационных сигналов, соответствующих изгибным колебаниям, так и сигналов от датчиков магнитного поля [6, 7].



Рис. 5 Зависимость поперечного ускорения а — компонента VZ для первого S1 (1) и второго S2 (2) датчиков вибрации и магнитного поля, измеренного датчиком магнитной индукции В (3) — кольцевая компонента и (4) — осевая компонента при прямом направлении приложенного электрического импульса.

При исследовании поперечной вибрации несколькими датчиками, распределенными по длине проводника, наблюдается различие в характере колебаний, что может быть связано как с особенностями формы колебаний закрепленного с двух сторон проводника, так и вкладом от *z*-пинч эффекта.

Затухающие высокочастотные вибрационные процессы имеют значительную амплитуду, что позволяет обнаружить их тактильно даже без использования специальных измерительных средств. Такие высокочастотные вибрации могут оказывать влияние на механические свойства материала проводника [8]. Хотя динамические перемещения поверхностных слоев, измеренные акселерометрами, могут быть получены из сигналов ускорения двойным интегрированием, только сигналы ускорения позволяют оценить быстрые изменения динамических сил, действующих в образце при воздействии электрического импульса. В частности они могут быть причиной усталостных повреждений и снижения порога прочности, проводящих материалов, которые составляют основу большей части электромеханического оборудования.

Заключение

При анализе экспериментальных данных исследования вибрационного отклика металлических проводников на воздействие одиночных и электрических импульсов, а также пакетов однополярных импульсов и импульсов чередующейся полярности были отмечены следующие характерные особенности:

- Динамические ударные процессы. Возбуждающие затухающие процессы вибрации в поперечной и продольном направлениях соответствуют моментам нала переднего и заднего фронтов приложенного электрического импульса;
- Для порождаемых при этом процессов вибрации может наблюдаться интерференция и связанное с ней усиление или ослабление амплитуды колебаний соответствующие временным интервалам длительности импульсов или интервала между ними величиной от 50 до 200 мкс;
- Наблюдается связь направления вибрации и полярности приложенного электрического импульса, т.е. доминирующий механизм преобразования электромагнитной энергии электрического импульса в механические колебания образца является полярным;
- Наблюдается линейная зависимость размаха измеряемых механических колебаний от размаха приложенного электрического импульса. Для диапазона используемых при этом плотностей тока 10²-

10⁴А/мм² механизмы преобразования энергии электрического поля в механические деформации имеющие нелинейный характер не вносят существенного вклада;

- Доминирующей формой поперечных вибрационных процессов в образце при этом являются изгибные колебания, знак которых зависит от полярности приложенного электрического импульса;
- Вибрационных отклик наблюдается и имеет сходный характер как при использовании проводников из различных металлов или сплавов, а также в случае наличия или отсутствия дополнительного внешнего статического или квазистатического нагружения;
- Использование ускорения как характеристики силового действия электрического импульса на материал проводника позволяет оценть вклад быстропротекающих процессов в формирование продольных и поперечных деформаций материала.

Рассмотренные особенности вибрационного отклика, характеризующего динамические деформации металла, на воздействие быстроменяющихся электромагнитных полей следует учитывать при создании различного электромеханического оборудования, приборов и средств обработки металлов [9]. Такие динамические деформации, начиная с упругих деформаций и кончая электрическим взрывом, проявляются в широком диапазоне внешних электрических воздействий.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Троицкий О.А., Сташенко В.И., Савенко В.С., Скворцов О.Б., Самуйлов С.Д., Правоторова Е.А., Терещук В.С. Воздействия импульсами тока и СВЧ- изучением на конструкционные материалы. Электродинамические и электрохимические эффекты в проводниках // М.: Издательство «Ким Л.А.», 2019. 278 с.
- 2. Троицкий О.А., Скворцов О.Б., Сташенко В.И. Измерение вибраций, созданных импульсами тока в элементах электротехнических конструкций // Электротехника. № 3. 2018. С. 8—12.
- 3. Скворцов О.Б., Сташенко В.И., Троицкий О.А. Упругие деформации проводников при действии импульсов тока // Машиностроение и инженерное образование. № 1 (54). 2018. С. 26—35.
- 4. Троицкий О.А., Правоторова Е.А., Сташенко В.И., Скворцов О.Б. Магнито-механическое действие импульсного тока в проводнике // В сборнике: Живучесть и конструкционное материаловедение (ЖивКоМ 2016). Труды конференции. 2016. С. 145—148.
- 5. Троицкий О.А., Сташенко В.И., Скворцов О.Б. Возбуждение виброакустических колебаний в проводниках импульсными токами // В книге: Колебания и волны в механических системах. Материалы Международной научной конференции. 2017. С. 131—132.
- 6. Скворцов О.Б., Сташенко В.И., Троицкий О.А. Динамические эффекты в проводниках при воздействии импульсных токов // Вестник Сибирского государственного индустриального университета № 1 (31), 2020. С. 27–34.
- 7. Троицкий О.А., Скворцов О.Б., Сташенко В.И. Методика оценки амплитуды вибрации поверхности металла на фронтах импульса тока при электроимпульсном воздействии // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической и экономической информации (Москва). Т.76, № 5. 2020. С.471—477.
- 8. Скворцов О.Б. Вибрационный мониторинг и прочность конструкционных элементов с учетом инерционных свойств материалов при воздействии широкополосной вибрации // Инженерный журнал: наука и инновации. № 6. 2020. 18 с.
- Троицкий О.А., Сташенко В.И., Савенко В.С., Скворцов О.Б., Самуйлов С.Д., Правоторова Е.А. Электродинамические эффекты действия импульсного тока на проводники в статическом состоянии и при пластической деформации совместно с СВЧ-излучением / О.А. Троицкий и др. – Мозырь. МГПУ им. И.П. Шамякина. 2019. – 260 с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОИСК ОПТИМАЛЬНЫХ РЕЖИМОВ И СПОСОБОВ ЛАЗЕРНОЙ МАРКИРОВКИ ДВУМАТРИЧНЫХ ШТРИХ-КОДОВ НА СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ EXPERIMENTAL SEARCH OF OPTIMAL MODES AND METHODS FOR LASER MARKING OF TWO-MATRIX BARCODES ON SPECIALIZED POLYMER FILMS

Трошина Е.Ю., Пряхин Е.И.

Troshina E.Y., Pryakhin E.I.

Россия, Санкт-Петербургский горный университет, ivan.grey.90@mail.ru

Промышленные предприятия в современных экономических условиях ведут автоматизированный контроль и учет продукции при помощи маркировок. При создании этикеток и пломб используется лазерная маркировка на полимерных самоклеящихся пленках. С необходимостью нанесения большого объема информации используются штрих-коды, [2]. Что-бы нанести плотный штрих-код в малом размере без потери разрешения изображения необходимо найти оптимальные режимы лазерной маркировки.

Цель работы: Экспериментальным путём выявить достоинства и недостатки двух используемых методов маркировки штрих-кодов (точечный и линейный) на специализированных лазерных пленках. Обосновать выбор оборудования, оптимально подходящего для решения поставленной проблемы.

Объект исследования — технология формирования штрих-кодов способом лазерной маркировки на самоклеящихся полимерных пленках.

Предмет исследования — режимы лазерной маркировки ультраплотных двуматричных штрих-кодов при точечном и линейном сканировании луча, а также влияние этих режимов на обработку разных самоклеящихся полимерных пленок.

На высокое качество лазерной маркировки штрих-кода влияют следующие факторы: параметры материала (химический состав, структура поверхности, температура материала, спектр поглощения длины волны, и прочее); характеристики лазерного оборудования, которое осуществляет нанесение маркировки, а также технологический режим (напрямую влияют частота воспроизведения импульсов, длина волны лазерного излучения, мощность лазерного потока, скорость перемещения луча, пятно в фокусе и прочее); размеры и разрешение изображения штрих-кода, [9].

Для правильного формирования модулей кода необходимо добиться четкой матрицы расположения отпечатков (рис. 1), корректируя технологические режимы установки.



Рис. 1. Матрица отпечатков импульсов для формирования модулей (пример на металлической структуре). [1]

Маркировку растрового изображения кода можно осуществлять двумя способами: точечным и линейным.

Точечный способ имеет следующий принцип. Программа маркировки каждому пикселю изображения задает вывод по точкам. Тогда луч на холостом ходу останавливается исключительно в заданной точке, затем включает излучение на заданное время с установленными частотой и мощностью. Затем останавливается, переходит в следующую точку и снова включается. Таким методом можно добиться идеальной матрицы импульсов для формирования модулей с правильной геометрией, [3].

Линейный способ является основным методом большинства маркировки. Лазерный луч идет по заданной траектории линии с определенной мощностью, скоростью и частотой. Главный параметр линейной маркировки — количество линий на 1 мм. В зависимости от этого параметра и диаметра импульсов линии на материале могут лежать разряжено, впритык или же накладываться друг на друга.

В работе используются лазерные две разные самоклеящиеся пленки, применяются лазерные системы «МиниМаркер2-20А4» и «ТурбоМаркер-В2ОА4». Первая пленка — «НПМО12», [8], произведенная в Санкт-Петербурге. Вторая — «Tesa 6930», произведенная компанией Tesa, Германия, [6]. Многослойный пленочный материал с клеевым слоем предназначен для изготовления защитных этикеток методом лазерной гравировки. Специфицируется для надсечки (резки), гравировки твердотельным лазером информации с высоким разрешением.

Главные требования по техническому заданию к маркировке: получить контрастное изображение; получить штрих-коды с качественным разрешением модулей, [7]; подобрать оптимальную скорость маркировки.

Для формирования микромаркировки точечным методом требуется задать один модуль четырьмя импульсами по всей площади, то есть 2х2 импульса. В программе «MaxiGraf» один пиксель можно задать количеством импульсов минимум 1х1.

После подготовки информации в штрих-коды проводятся испытания на пленке для нахождения минимального пятна импульса точечного метода и для нахождения линии минимальной ширины для линейного метода маркировки. Опыт ставится от минимальных показателей, так как по технологии проще по режимам лазера идти от минимального изображения к максимальному с увеличением показателей теплового воздействия. Технология качественного нанесения штрих-кода начинается с поиска минимального пятна на материале. Параллельно исполняется технология точечной маркировки. Используется установка «ТурбоМаркер-В2О», которая имеет возможность вывода растрового изображения по точкам. Исходно станок идет в комплекте с объективом поля 110х110 мм. Он заменяется на короткофокусный объектив с полем 55х55 мм, так как диаметр его пятна в фокусе меньше длиннофокусных объективов.

Далее в программе изменяется длительность импульса [4]. Чем меньше длительность импульса, тем меньше энергии успевает воздействовать на материал, и, соответственно, точка на материале становится меньше (рис. 2).





Ведется поиск оптимального по качеству режима с длительностью импульса 4 нс. Создается матрица режимов и с переменными параметрами и наносится на пленку. Проводится анализ каждого участка маркировки на выявление стабильного минимального пятна. Для пленки tesa 6930 это участки с режимами:

- Частота 200 КГц, мощность 3 %, время в точке 0,05 мс.
- Частота 100 КГц, мощность 3 %, время в точке 0,1 мс.
- Частота 50 КГц, мощность 0,5 %, время в точке 0,4 мс.

Полученные отпечатки импульсов являются оптимально стабильными по размерам на всей площади кода, не переплавленными и при этом полностью преодолевшими верхний черный слой (рис.3).



Рис. 3. Отпечатки импульсов для режима: частота 100 КГц, мощность 3 %, время в точке 0,1 мс. Средний диаметр пятна 15 мкм.

При полученных режимах, зная размер пятна и количество пикселей, маркируются микроштрих-коды DataMatrix. Требуется перекрыть модуль четырьмя отпечатками вплотную. Размер штрих-кода (L_c) с модулем в 1 пиксель высчитывается по формуле 1, где d_n – диаметр одного пятна, n – количество точек на пиксель, а N – количество пикселей в коде.

$$L_c = d_n n N_{\prime} \tag{1}$$

Производится маркировка кода на трех режимах (рис. 4).



Рис. 4. Слева: фото маркировки трех микро-кодов DataMatrix на 147 символов; справа: код 1,3x1,3 мм на чистоте 200 КГц под увелиением. Средняя ширина белого модуля 30 мкм, черного — 30 мкм.

Отмаркированные коды контрастные и невооруженным глазом однородные. Успешно поддаются считыванию под увеличением через микроскоп. Маркировка при 100 КГц ровно оплавила края модулей и сравняла размеры белых и черных. Черный «дефект», лежащий в одном из модулей является отскочившей частичкой черного верхнего слоя, лего удаляется и считыванию кода не мешает. Налетевшие зерна, соринки, пылинки и частички кожи — обычное явление рельефа такого размера.

Для пленки НПМ012 это участки с режимами:

- Частота 200 КГц, мощность 3 %, время в точке 0,05 мс.
- Частота 100 КГц, мощность 0,5 %, время в точке 0,2 мс.
- Частота 50 КГц, мощность 1 %, время в точке 0,4 мс.

Полученные коды выглядят не такими контрастными как следует из-за разрежённости точек в модулях. Но отпечатки импульсов являются относительно стабильными по размерам на всей площади кода, не переплавленными и при этом преодолевшими верхний черный слой.

Производится маркировка кода на трех режимах (рис. 5).



Рис. 5. Слева: фото маркировки трех микро-кодов DataMatrix на 147 символов; справа: код 1,7x1,7 мм на чистоте 200 КГц под увелиением. Средняя ширина белого модуля 42 мкм, черного — 38 мкм.

Отмаркированные коды контрастные и невооруженным глазом однородные. Успешно поддаются считыванию под увеличением через микроскоп.

Точечный вывод позволяет получить минимальные размеры микроштрих-кодов. Также этот метод дает возможность образовывать стабильно ровные края модулей и высчитывать размерность кодов. Однако сравнение пленок tesa 6930 и НПМ012 показывает, что на первой отпечатки получаются меньше и стабильнее, соответственно на tesa 6930 можно получить код меньше, чем на НПМ012, несмотря на то, что верхний черный слой пленки на 20 мкм толще. Также стоит отметить образование грата, который осаждается в виде тонкого порошка на площадь всего белого модуля. Это снижает контрастность кода, несмотря на сохранение его считывающей способности.

Линейная маркировка отличается своей скоростной производительностью, в отличие от точечного метода. Ей можно быстро наносить штрих-коды средних и больших размеров.

Вначале проходит поиск режимов для оптимальных толщин линий лазерной маркировки. Создаются матрицы поиска режимов (рис.6) на 40, 50, 60, 70, 80 и 90 КГц со следующими параметрами: плотность 10 лин/мм и длительность импульса 4 нс; по координате X изменяется мощность от 5 % с шагом 5, а по координате Y — скорость от 50 мм/с с шагом 50.

На рисунках 6 и 7 представлены стабильные качественные линии в 50 мкм при оптимальных режимах для «МиниМаркер2-20А4». В ходе анализа отмечено, что такие же стабильные линии по 50 мкм для «ТурбоМаркера-B20A4» получаются на чуть более высоких мощностях.



Рис. 6. Фото пленки tesa 6930, маркировка на «МиниМаркер2-20А4»; слева: матрица режима на 70 КГц; справа: ее линии по 50 мкм на скорости 100 мм/с, мощностью 20 %.



Рис. 7. Фото пленки НПМ012, маркировка на «МиниМаркер2-20А4»; слева: матрица режима на 70 КГц; справа: ее линии по 50 мкм на скорости 100 мм/с, мощностью 15 %.

Для нанесения кода в размере 10х10 мм необходимо грамотно выбрать показатели линий в программе. Для этого рассчитывается размер одного модуля (L_m) по формуле 2, где N_m – колическтво пикселей в одном модуле, L_c – размер кода, а N_c – количество пикселей в коде.

$$L_m = \frac{N_m * L_c}{N_c} \,, \tag{2}$$

В коде по рассчетам формулы (2) один модуль выходит размером приблизительно 52 мкм. Так как один модуль можно отмаркировать количеством линий минимум 2x2, то плотность линий для данного кода исходя из соотношений выбирается 38,4 лин/мм (рис.8). Грамотность подбора линиатуры можно проверить в программе MaxiGraf. Если все модули в коде представляют собой равносторонние квадраты из 2x2 линий, то подбор проведен верно. При этом одна линия в модуле должна иметь толщину 26 мкм.



Рис. 8. Схема модулей кода в программе.

Режим выбирается по анализу матрицы параметров. Для пленки tesa 6930 соответствуют режимы и установки:

- «МиниМаркер2-20А4»: мощность 10 %, скорость 150 мм/с, частота 70 КГц, длительность импульса 4 нс, плотность 38,4 лин/мм, укорачивание 0,03 мм.
- «ТурбоМаркер-В20А4»: мощность 20 %, скорость 150 мм/с, частота 70 КГц, длительность импульса 4 нс, плотность 38,4 лин/мм, укорачивание 0,02 мм.

Для пленки НПМ012 соответствуют режимы и установки:

- «МиниМаркер2-20А4»: мощность 5 %, скорость 150 мм/с, частота 70 КГц, длительность импульса 4 нс, плотность 38,4 лин/мм, укорачивание 0,03 мм.
- «ТурбоМаркер-В20А4»: мощность 8 %, скорость 150 мм/с, частота 70 КГц, длительность импульса 4 нс, плотность 38,4 лин/мм, укорачивание 0,02 мм.

Код выполнен на tesa 6930 размером 10x10 мм лазером «МиниМаркер2-20А4» с параметрами, установленными для него выше. Структура модулей выражена не четко, но контрастно (рис.9). Модули однородные квадратные, черные немного меньше белых.



Рис. 9. Структура кода на tesa 6930; выполнено на «МиниМаркере2-20А4»; слева: увеличение 100[×]; справа: увеличение 400[×]. Размер белого модуля 60 мкм, черного – 40 мкм.

Код выполнен на tesa 6930 размером 10x10 мм лазером «ТурбоМаркер-В20А4» с параметрами, установленными выше. Структура модулей выражена относительно четко, контрастно (рис.10). Модули однородные квадратные, черные — допустимо меньше белых.



Рис. 10. Структура кода на tesa 6930; выполнено на «ТурбоМаркере-В20А4»; слева: увеличение 100[×]; справа: увеличение 400[×]. Размер белого модуля 52 мкм, черного – 48 мкм.

Код выполнен на НПМ012 размером 10x10 мм лазерами «МиниМаркер2-20А4» «ТурбоМаркер-В20А4» с параметрами, установленными для него выше. Структура модулей выражена четко и контрастно (рис.11). Модули однородные квадратные, черные допустимо меньше белых.



Рис. 11. Структура на НПМ012; слева: увеличение 100[×]; справа: увеличение 400[×]. В среднем размер белого модуля 52 мкм, черного — 48 мкм.

Судя по качеству и методу наносимого кода на 1000 символов, нанести изображение, большее по размеру, не составит труда. Но уменьшить размер кода будет уже затруднительнее на объективе с полем 110x110 мм. Со сменой объектива следует производить тот же самый подбор режимов и их анализ, который приведен выше.

Точечная и линейная методы в данном исследовании имеют ряд плюсов и минусов применительно к лазерной маркировке ультраплотных кодов на самоклеящихся полимерных пленках. Точечный вывод куда более время затратный способ, чем линейный (векторный) вывод. Во-первых, в программе поддерживается автоматизированная матрица поиска режимов только для линейного вывода, а для точечного — приходится составлять матрицу вручную. Во-вторых, маркировка одного и того же штрих-кода точечным методом занимает большее время, чем линейным. Скорость маркировки конечно зависит от диаметра пятна или толщины и плотности линии. Но при их одинаковых размерных параметрах точечная маркировка все же уступает линейной по скорости. Это происходит, потому что в одном случае луч сканируется непрерывно, а в другом регулярно останавливается в конкретном месте.

Точечный вывод выигрывает у линейного в создании микроштрих-кодов, так как с его помощью можно добиться гораздо более минимальной величины модуля из 2х2 точек. Линейной маркировкой управлять сложнее,

поэтому создание точных изображений малого размера затруднительно, а иногда и невозможно. Также качество границ лучше у точечного метода. Они ровные с четко выраженной геометрией. У линейной маркировки границы модулей не всегда ровные, местами волнистые, углы «заплывшие».

Однако контрастность у точечной маркировки проигрывает линейной. Это возникает из-за осаждения тонкого слоя черного грата на белую подложку. Но этот факт не мешает штрих-кодам распознаваться и считываться. Поэтому точечная маркировка больше подходит для нанесения микроштрих-кодов на участки малых размеров. Он также идеален для формирования штрих-кодов с большой плотностью модулей. А линейный метод рассчитан на скоростную маркировку штрих-кодов большого размера с небольшой плотностью модулей в коде.

Сравнивая две пленки отечественного производителя НПМ012 и немецкого — tesa 6930, можно отметить следующие детали. В ходе маркировки пленки tesa 6930 дефектов материала замечено не было. На оптимальных режимах линии и точки ложились ровно. Но при обработке пленки НПМ012 обнаружен ряд дефектов (таблица 1).

Параметры пленок	tesa 6930	НПМ012	
Дефекты, выявленные при лазерной маркировке пленок	В ходе исследования дефекты в материале не обнаружены	Загрязнения поверхности, локальная ликвация, перепады толщины, микропустоты, отслаивание	
Минимальное пятно при оптимальном режиме	13 мкм	23 мкм	
Толщина пленки без подложки	140 мкм	110 мкм	

Таблица 1. Характеристики пленок tesa 6930 и НПМ012

В практической части лазерной маркировки исследованы:

- Две разные самоклеящиеся полимерные пленки tesa 6930 и НПМ012;
- Две лазерные системы МиниМаркер2-20А4 и ТурбоМаркер-В20А4;
- Два типа лазерной маркировки материала (точечная и линейная);

Отмечается отчетливо наблюдаемый процесс абляции материала, [5] подтвержденный на практике (рис.

12).



Рис.12. Схема наблюдаемой абляции лазерных пленок; слева — tesa 6930; справа — НПМ012; 1 — лазерное излучение, 2 испарения продуктов разрушения и летящий грат, 3 — лицевой слой пленки с пигментом, 4 — основной белый слой, 5 субнекротический нагрев, 6 — диаметр белого пятна пленки tesa 6930, 7 — диаметр пятна пленки НПМ012.

В целом, отмечается, что для лазерной маркировки штрих-кодов более выигрышным вариантам становится станок ТурбоМаркер-B20A4 с поддержкой точечного и линейного вывода. Точечный вывод отлично подходит для микро-штрихкодов, а линейный, для штрих-кодов с нормальными габаритами. Обе исследуемые пленки выполняют свои основные функции. Однако tesa 6930 превосходит пленку НПМ012 по многим значимым параметрам. И в зависимости от выбора пленки можно уже говорить и возможности формирования на ней штрих кодов с определенным объемом информации и размером.

Для точечного вывода микроштрих-кодов на пленке tesa 6930 оптимальным определен следующий режим: объектив с полем 55х55 мм, длительность импульса 4 нс, частота 100 КГц, мощность 3 %, время в точке 0,1 мс. А на пленке НПМ012: объектив с полем 55х55 мм, длительность импульса 4 нс, частота 200 КГц, мощность 3 %, время в точке 0,05 мс.

Для линейного вывода штрих-кодов на пленке tesa 6930 оптимальным определен следующий режим: объектив с полем 110x110 мм, длительность импульса 4 нс, частота 70 КГц, мощность 15-25 %, скорость 100-200 мм/с. А на пленке НПМ012 отличие режима только в мощности: 8-15 %. Скорость и мощность регулируются в зависимости от размеров штрих-кода.

Режимы двух пленок отличаются, так как при одинаковых режимах диаметр белого пятна у НПМ012 больше, чем у tesa 6930.

В результате проведённой исследовательской работы по заявленной теме отмечается:

В практической части был проведен поиск режимов лазерной маркировки штрих-кодов для двух плёнок. Использовались два маркировочных вывода: по точкам и линейный. При линейной маркировке в основном отличается только параметр мощности излучения. При точечной маркировке разница существенна и в частоте, и в мощности, и во времени сканирования одной точки. В целом российская пленка, к сожалению, показала себя хуже и проиграла по ряду параметров. Основными из них являлись наличие дефектов и ограничение по минимизации пятна. На tesa 6930 штрих-коды чётче, контрастнее и меньше. Оборудование в эксперименте имело ряд отличительных черт. Для одной и той же пленки их параметры незначительно разнились в линейной маркировке. А вот точечную маркировку «МиниМаркер2-20А4» вовсе не поддерживает. Объективный ряд причин, приведённый в экспериментальной главе, даёт право рекомендовать к выполнению поставленных задач именно «ТурбоМаркер-В20А4». Практика показала, что данный код на пленке отлично маркируется и считывается при условии размера одного модуля от 26 мкм.

С целью повышения конкурентоспособности специализированных промышленных предприятий в современных экономических условиях может быть рекомендовано:

- 1) При создании этикеток и пломб использование: лазерной маркировки как самый быстрый, модернизированный и долговечный способ; штрихового кодирования, как оптимальный и плотный источник информации для автоматизированного компьютерного учета; самоклеящейся полимерной пленки с уникальным свойством разрушения при несанкционированном отклеивании.
- 2) При внедрении лазерных технологий проведение индивидуальных тестовых исследований по подбору оптимального оборудования и режимов для используемых материалов.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Пряхин Е.И. Нанобар-код многофункциональная двухмерная символика с новыми возможностями. Записки горного института, журнал. Издательство: Санкт-Петербургский горный университет. – 2015. – № 215. – С. 97-106.
- 2. Афонькин М.Г., Ларионова Е.В. Использование наноструктуризированных информационных полей в технологии идентификации изделий машиностроения. Автотранспортное предприятие. Изд.: НПП Транснавигация. 2008. № 7. С. 46-48.
- 3. Вакс Е. Д., Миленький М. Н., Сапрыкин Л. Г. Практика прецизионной лазерной обработки. Москва: Техносфера, 2013. - 696 с.

- 4. Григорьянц А.Г., Шиганов И.Н., Мисюров А.И. Технологические процессы лазерной обработки. Учебное пособие: СПб: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2006 664 с.
- 5. Дьюли, Уолтер. Лазерная технология и анализ материалов: Пер. с англ. / У. Дьюли. М.: Мир, 1986. 504 с.
- 6. Информация о продукте tesa 6930. Сайт компании ООО «Теза тэп» [Электронный ресурс], Режим доступа: http://www.tesatape.ru/industrija/tesa-6930.html (Дата обращения 05.02.20).
- 7. Макаров А.В., Фирсов А.В. Использование технологии двумерного штрихового кодирования для идентификации продукции. Инновационные технологии: теория, инструменты, практика. Издательство: Пермский национальный исследовательский политехнический университет. 2014. № 2. С. 413-417.
- 8. Патент РФ № 2012133796/04, 08.08.2012. Лазерочувствительные полимерные покрытия // Патент России № 2522604. 20.02.2014 Бюл. № 5. / Рудая Л.И., Шаманин В.В., Лебедева Г.К. [и др.].
- 9. Пряхин Е.И., Ларионова Е.В. Многофункциональный двухмерный матричный код с новыми возможностями Нанобар-код. НБК.: монография СПб. 136 с.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКЕ ЧИСТЫХ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

PECULIARITY OF POINT DEFECTS FORMING IN THE CRYSTAL LATTICE OF PURE METALS AND ALLOYS

Филиппова В.П., Жуков О.П., Пименов Е.В., Неумоин К.В., Басов С.В. Filippova V.P., Zhukov O.P., Pimenov E.V., Neumoin K.V., Basov S.V.

Россия, ГНЦ РФ «Центральный научно-исследовательский институт черной металлургии имени И.П.Бардина», varia.filippova@yandex.ru

Согласно принципам равновесной термодинамики, в идеальном кристалле в состоянии теплового равновесия всегда присутствует определенное количество вакансий. Для кристаллического материала вакансия – это узел кристаллической решетки, в котором отсутствует атом, в аморфном материале — это пора соизмеримая с атомным диаметром (расстоянием между центрами соседних атомов) [1].

Традиционно рассматривают два механизма образования вакансии [2–7]: как перенос атома из внутреннего объема кристалла на его поверхность, с образованием выступа (по Шоттки, рис.1 а); или как перемещение из узла кристаллической решетки в междоузлие (по Френкелю, рис.1 б).



Рис. 1 Традиционная схема, иллюстрирующая механизмы образования точечных дефектов: (a) - вакансии и бивакансии по Шоттки (как перенос атома из внутреннего объема кристалла на поверхность с образованием выступа); (б) вакансия по Френкелю (с перемещением атома в соседнее междоузлие). Перемещаемые атомы в (a) и (б) выделены черным цветом.

Наличие вакансий связывают с тем, что при нарушении упорядоченности в структуре энтропия возрастает [8]. В соответствии с известной формулой Больцмана, полученной применением классической статистики молекулярного газа к металлам [9], в состоянии теплового равновесия при температуре *T* вероятность того, что данный узел решетки является вакантным, определяется выражением:

$$P = \exp(-E/kT), \tag{1}$$

где E – энергия, которую необходимо затратить, чтобы образовать вакансию. Эта энергия зависит от того внешнего давления p, которое испытывает сплав: $E = E_v + p_{V0}$. Здесь $E_v - p$ абота образования вакансии при отсутствии внешнего давления; v_0 – объем вакансии. Таким образом, если кристалл состоит из N атомов, то в отсутствие внешнего давления отношение равновесного числа вакансий n к числу занятых атомами мест (N - n) при N > n равно концентрации вакансий, C_v определяемому соотношением:

$$C_v = \frac{n}{N} = \exp(-E_v / kT).$$
 (2),

Согласно (2), где *E_v>*0, концентрация вакансий экспоненциально увеличивается при повышении температуры.

По оценкам, приведенным в ряде работ [2–4], в металлах с плотноупакованными структурами (Au, Ag, Cu) при температурах близких к температуре плавления относительная концентрация свободных узлов решетки имеет порядок 10^{-3} – 10^{-4} , а межузельных атомов – 10^{-13} (в атомных долях). Цифры, приведенные в [3], для Cu: C_{ν} = 10^{-19} при 300 K и C_{ν} = 10^{-5} при 1100 K. В [4] получены аналогичные оценки для металлов при типичном E_{ν} =1 эВ и температуре плавления порядка 1000 К.: C_{ν} = 10^{-17} при комнатной температуре, и C_{ν} = 10^{-4} при температуре плавления.

Экспериментальным подтверждением температурной зависимости концентрации вакансий (2) считается часто наблюдаемое увеличение периода кристаллической решетки металлов и сплавов при закалке с высоких температур (по сравнению с состоянием образцов, отожженных при более низких температурах). Однако, все не так просто. По-видимому, образование вакансии при перемещении атома из узла кристаллической решетки в междоузлие (по Френкелю, рис.1 б). не должно изменять общего объема кристалла, так как, хотя межузельный атом создает область растяжения, но в районе покинутого им узла решетка сжимается, и результирующее изменение объема равно нулю. Кроме того, количество вакансий, образованных по механизму Френкеля (рис.1 б) - очень мало (смотри оценки, приведенные выше). Остается влияние вакансий, образованных по Шоттки (рис.1 a). Считается, что наличие таких вакансий понижает плотность кристалла из-за увеличения его объема при постоянной массе [5–7]. Но, здесь не принимается во внимание то, что межатомные расстояния в области поверхности, куда переходит атом из объема, меньше, чем внутри кристалла, вследствие наличия нескомпенсированных межатомных связей, а это приводит к уменьшению общего объема. Кроме того, при образовании вакансии, как отмечается в [2], окружающие вакансию атомы должны сдвигаться по направлению к вакантному узлу, чтобы уравновесить силы взаимодействия. Очевидно, такое смещение должно приводить к сжатию кристаллической решетки. Учитывая последнее, в [2] утверждается, что образование вакансий (по механизму Шоттки) «приводит к увеличению объема кристалла, но менее, чем на один атомный объем». Таким образом, утвердившееся мнение о том, что наличие вакансий приводит к увеличению объема кристалла, выглядит необоснованным.

Влияние точечных дефектов на объем кристалла зависит и от их количества. В классических работах [2– 7] вакансии, межузельные атомы и бивакансии рассматриваются как точечные дефекты, которые могут существовать одновременно. Обычно пренебрегают влиянием на объем кристалла межузельных атомов и бивакансий, поскольку количество последних гораздо меньше первых. При этом, концентрация межузельных атомов существенно мала, так как они, создавая области локального растяжения кристаллической решетки «поглощаются» вакансиями, которые являются областями локального сжатия. Низкая концентрация бивакансий объясняется механизмом их образования, [2, 4], который рассматривается как результат объединения двух одновременно образовавшихся вакансий, в соответствии с реакцией образования и распада бивакансии по аналогии с общими правилами реакций в газовых смесях или разбавленных растворах: $V \to V_2$. Таким образом, согласно закону действующих масс концентрация вакансий [V_2] = $K[V]^2$, где $K = \alpha \cdot \exp(U/kT)$; α – число возможных ориентаций бивакансий в кристалле, равное половине координационного числа (то есть числа ближайших соседей для данного узла: 8 для ОЦК решетки, 12 для ГЦК и ГПУ решетки); U – энергия связи вакансий в бивакансии, которая равна разности энергии образования двух вакансий и одной бивакансии: $U = 2E_v - E_{2v}$. Согласно выкладкам, приведенным в [4], получается следующее выражение для концентрации бивакансий:

$$C_{2\nu} = (C_{1\nu})^2 \exp(-E_{2\nu}/kT), \qquad (3),$$

согласно которому *С*₂, только при высоких температурах может достигать «заметного» значения 10⁻⁶, что гораздо меньше концентрации вакансий. Как подчеркивается в [2,4], величина *U* «заметно меньше энергии образования одиночной вакансии, поэтому концентрация бивакансий не превышает концентрацию одиночных вакансий».

В научной литературе не находим прямого экспериментального подтверждения количественного или качественного влияния именно вакансий на период решетки чистых металлов или сплавов. Тем более, следует иметь в виду, что деформация кристаллической решетки происходит и из-за растворенных атомов [10, 11, 12], растворимость которых зависит от температуры (смотри [13, 14]). При этом, если в твердых растворах, образованных по типу внедрения, растворенные атомы увеличивают общий объем кристалла, так как создают области локального растяжения, то в твердых растворах замещения возможно и увеличение, и уменьшение, в зависимости от природы атомов [10, 11, 12]. В частности, в работе [11] методом рентгеновской дифрактометрии показано, что Р, S, Si уменьшают период кристаллической решетки твердых растворов на основе α-Fe, а Ni, Cr, Mo, AI, Sn, B, N, C – увеличивают (рис.2).



Рис. 2 Период ОЦК кристаллической решетки твердого раствора на основе α-Fe в зависимости от концентрации растворенного элемента, по данным работы [11]:

нализ данных из независимых источников [11,12] о периоде кристаллической решетке чистого α-Fe и твердых растворов на его основе, полученных методом рентгеновской дифрактометрии, рис. 3, показывает, что при относительно больших концентрациях, фосфор (P) уменьшает период решетки α-Fe: ($a_{cnn} < a_{Fe}$, где $a_{Fe} = 2,8664 \cdot 10^{-1}$ нм). Однако, для образцов с малым содержанием P, наблюдается отклонение от линейной

концентрационной зависимости в сторону увеличения периода решетки. Причем, чем меньше концентрация P, тем больше отклонение (*a*_{cnn} > *a*_{Fe}).



Рис.3 Экспериментальные данные, полученные методом рентгеновской дифрактометрии, по периоду ОЦК кристаллической решетки (а_{ст}) сплавов на основе α-Fe в зависимости от концентрации P: (a) - из [11]; (б) - из [12].

Предположительно, продемонстрированное выше отклонение от линейной зависимости при малых концентрациях может быть обусловлено влиянием вакансий, образующихся при закалке исследуемых сплавов, которая предпринималась для обеспечения полной растворимости компонентов твердого раствора.

Для того, чтобы выделить роль точеных дефектов и растворенных атомов в концентрационной и температурной зависимости периода кристаллической решетки чистого α -Fe и твердых растворов на его основе, нами использован метод компьютерного моделирования, описанный в [15], где рассматриваются равновесные конфигурации атомов вокруг одиночных вакансий в чистых кристаллах ОЦК (α -Fe, Mo, V, α -W, Cr) и ГЦК (Cu, Ni, AI), с использованием парного потенциала в форме Леннарда-Джонса (4), представленного на рис.4, который ранее применялся в ряде других работ [15-17]:

$$v(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right], \tag{4}$$

где *v(r)* — потенциал (энергия) межатомного парного взаимодействия; *є* и *r*₀ - параметры данного потенциала; *r* - расстояние между центрами атомов.



Рис.4 Потенциал (энергия) взаимодействия пары атомов, v(r), в форме Леннарда-Джонса.

Численные значения параметров использованного потенциала для пары атомов Fe-Fe взяты из [17]: ε = 0,70641 эB; r_0 = 0,226738 нм; радиус обрезания потенциала между первой и второй сферой атомного окружения
(*r*_c/*a* = 1,3) вводился в соответствии со схемой, описанной в работах [15-17]. Последнее позволило сократить время счета и требуемый объем компьютерной памяти, благодаря уменьшению количества атомов при расчете.

Метод реализации расматриваемой компьютерной модели, основанной на межатомных парных взаимодействиях, называют квазидинамическим, он является разновидностью метода молекулярной динамики. Схема построения равновесной конфигурации атомов, описанная в [15] и ряде других работ [4, 16-18], заключается в следующем. Задаются первоначальные позиции атомов, исходя из строения бездефектного кристалла, к которому добавляется дефект (вакансия, например). Координаты граничных атомов жестко фиксируются в соответствии с параметрами кристаллической решетки. Возможное общее число атомов в кристалле и минимальное количество слоев неподвижных атомов определяется расстоянием, на котором межатомное парное взаимодействие будет пренебрежимо мало. Полная энергия системы подсчитывается как половина суммы энергии парных взаимодействий всех внутренних (подвижных) атомов с окружающими их атомами (подвижными и неподвижными) в пределах радиуса действия потенциала межатомного взаимодействия. Такое построение кристаллического дефекта называется моделью с жесткими граничными условиями, оно применяется в основном для моделирования точечных дефектов [18].

Для определения равновесной атомной конфигурации каждый подвижный атом последовательно перемещается (маленькими шагами) до тех пор, пока действующая на него результирующая сила со стороны остальных не станет равной нулю. Величина единичного перемещения определяется по законам ньютоновской механики с учетом массы атома и действующей на него силы, компоненты которой вычисляются как производные от потенциала межатомного парного взаимодействия (с обратным знаком) по соответствующим координатам. После завершения всего цикла перемещений подсчитывается значение полной энергии системы и сравнивается с предыдущим. Такие перемещения атомов осуществляют до тех пор, пока изменение полной энергии системы не приблизится к нулю (с требуемой точностью), что соответствует ее равновесному состоянию.

Модель Шоттки (рис. 1, а) в настоящей работе рассматривали в качестве исходного состояния. Для построения равновесной конфигурации атомов вокруг вакансии и бивакансии задавали исходные конфигурации ОЦК кристаллической решетки α-Fe, состоявшие из 107 подвижных атомов, где один и два атома изымались для создания вакансии и бивакансии, соответственно. Далее, используя описанный выше метод, определяли равновесные пространственные координаты атомов вокруг дефекта. Фактически, компьютерная модель была построена так, что при поиске равновесной позиции каждый подвижный атом находился в центре виртуального кристалла из 107 атомов, взаимодействуя с теми, которые находятся в пределах радиуса действия потенциала межатомного парного взаимодействия (*r*_c). Моделирование выполнялось с помощью компьютера по специальной программе, написанной на языке QuikBASIC 4.5, описанным в [19], и поддерживаемым операционной системой Windows XP.

Результирующие конфигурации подвижных атомов в ОЦК кристаллической решетки α-Fe в плоскости с индексами (1,0,0), полученные описанным выше методом молекулярной динамики, представлены на рис. 5 (а, б), где первый и второй слои жестко закрепленных граничных атомов обозначен светлыми кружками, окружающие девект ближайшие атомы — черными, а остальные — серыми.



Рис. 5 Равновесные атомные конфигурации точечных дефектов в плоскости (100) ОЦК кристаллической решетки α-Fe, смоделированные методом молекулярной динамики: (а) — вокруг одиночной вакансии; (б) — вокруг бивакансии.

Полученная равновесная конфигурация одиночной вакансии (рис.5, а) свидетельствует о сближении окружающих ее атомов, что должно приводить к уменьшению межатомных расстояний и, следовательно, к сжатию кристаллической ячейки по сравнению с остальными недеформированными ячейками и уменьшению усредненного значения периода кристаллической решетки.

В равновесной конфигурации вокруг двух соседних вакансий (бивакансии), полученной методом компьютерного моделирования, наблюдается увеличение расстояния между атомами, разделенными пустотой (рис. 5, б). Это связано, по-видимому, с тем, что, поскольку исходные межатомные расстояния в бивакансии превышают радиус действия потенциала межатомного взаимодействия (*r*_c), то равнодействующая сила со стороны атомов матрицы приводит к увеличению расстояний между атомами, разделенными пустотой. Равновесная конфигурация бивакансии в ОЦК кристаллической решетке имеет форму близкую к сферической (рис. 5, б). Следовательно, искаженные кристаллические ячейки ОЦК кристаллической решетки α-Fe, содержащие бивакансию, будут иметь увеличенные размеры по сравнению с остальными, недеформированными ячейками, поэтому их наличие должно увеличивать период кристаллической решетки, подобно растворенным в α-Fe атомам Mo, Ni, Cr, Al, Sn (смотри рис. 2).

Результаты компьютерного моделирования и рентгеновской дифрактометрии позволяют по-новому взглянуть на концентрационные соотношения вакансий и бивакансий, образующихся в чистых металлах. Так, наблюдаемое методом рентгеновской дифрактометрии увеличение периода кристаллической решетки, (*a*_{слл} – *A*_{Fe})>0, в образцах чистого α-Fe и сплавах с малыми концентрациями P после закалки в воду из предплавильных температур (рис. 3 а, б), может указывать на то, что количество бивакансий в исследованных образцах, содержащих малое количество растворенных примесей, существенно выше, чем вакансий, и это приводит к отклонению концентрационной зависимости от линейного соотношения в сторону увеличения периода решетки. По-видимому наблюдаемый эффект в большей степени проявляется в чистом металле, так как при этом отсутствует поглощение вакансий растворенными атомами.

В свете выше изложенного, образование вакансии можно представить не как выход атома из объема кристалла на его поверхность, а как обрахование пустого узла на поверхности (вследствие испарения атомов или образрвания выступов) и последующее перемещение его внутрь (вследствие единичных хаотических перескоков атомов). Механизм формированимя бивакансий в чистом металле можно описать как объединение двух вакансий, вероятность которого ворзрастает с увеличением концентрации вакансий. При большой концентрации вакансий вероятность их объединения в бивакансии гораздо выше, чем вероятность двух соседних атомов

одновременно переместиться из объема на поверхность кристалла, поэтому механизм Шоттки для образования бивакансии (рис. 1, а) мало вероятен.

В отличие от чистых металлов, в сплавах с большим количеством атомов растворенных компонентов возрастает вероятность их взаимодействия с точечными дефектами, приводящего к уменьшению количества последних, так как при каждом акте взаимодействия вакансия или бивакансия исчезает, а примесный атом занимает ее место и остается в твердом растворе, независимо от знака создаваемой им и точечным дефектом упругой деформации. Поэтому с увеличением объемной концентрации растворенных элементов зависимость периода кристаллической решетки от химического состава твердого раствора становится линейной, что видно из анализа результатов работ [11, 12] (рис. 3).

Полученные результаты позволяют по-новому взглянуть на ранние работы Мак Лина, в которых склонность к образованию зернограничных и поверхностных сегрегаций оценивается по энергии упругой деформации, высвобождаемой при выходе растворенных атомов из объема [20]. На основании последнего в работах [21,22] для подавления сегрегаций вредных примесей (P, S) предлагалось использовать легирующие элементы, которые связывают примеси в объеме, создавая локальные деформации противоположного знака. Роль взаимодействия растворенных атомов и точечных дефектов при этом не учитывалась.

То, что вакансии вносят сжимающую деформацию в ОЦК решетку α-Fe, а бикакансии — растягивающую, и количество последних в кристалле может быть существенно больше, важно, в частности, для понимания некоторых механизмов фазового превращения в сталях и сплавах, поскольку знак упругой деформации (растяжение или сжатие) играет важную роль в зарождении фаз [9].

Преобладание вакансий или бивакансий в кристалле может влиять на электромагнитные свойства, так как у этих точечных дефектов разное количество нескомпенсированных атомно-электронных связей. По этой же причине возможно влияние на коррозионные свойства сталей и сплавов.

Полученные результаты позволят в дальнейшем разработать принципы создания новых материалов, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами и, в частности, улучшить свойства и расширить возможности применения мартенситностареющих сталей, основой которых является α -Fe.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, в рамках гранта РФФИ № 19-08-00959.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Люборский Ф.Е. Аморфные металлические сплавы. М.: Металлургия, 1987, 584 с.
- 2. Инденбом В.Л. Строение реальных кристаллов. / В кн.: Структура кристаллов. Серия: современная кристаллография», т..2, гл.5. М.: Наука. 1979. С.297-341.
- 3. Гуляев А.П. Металловедение (6-е издание). М.: Металлургия, 1986, 544 с.
- 4. Орлов А.Н., Трушин Ю.В. Энергии точечных дефектов. М.: Энерго-атомиздат, 1983, 81 с.
- 5. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: ГОСТЕХИЗДАТ, 1948, 291 с.
- 6. Епифанов Г.И. Физика твердого тела. М.: Высшая школа, 1965, 276 с.
- 7. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978, 792 с.
- 8. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика: Учебное пособие для вузов в 10 т. Т.5. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2013, 620 с.
- 9. Уманский Я.С, Скаков Ю. А. Физика металлов. Атомное строение металлов и сплавов. Учебник для вузов. М.: Атомиздат, 1978, 362 с.
- 10. Пирсон У. Кристаллохимия и физика металлов и сплавов. М.: Мир, 1977, ч.1, 419 с.

- 11. Филиппова В.П., Макушев С.Ю. Анализ зависимости периода кристаллической решетки твердого раствора на основе α-Fe от концентраций растворенных элементов. // Проблемы черной металлургии и материаловедения. 2015. №4. С.74-81.
- 12. Hattendorf H., Buchner A.R., Inden G. An investigation of the lattice parameters of α-(Fe, P) alloys // Materials Technology, Steel Research, 1988. V. 59. #6. P.279-280.
- 13. Кубашевский О. Диаграммы состояния двойных систем на основе железа. М.: Металлургия, 1985, 184 с.
- 14. Банных О.А., Будберг П.Б., Алисова С.П. и др. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа. Справочник. М.: Металлургия, 1986, 440 с.
- Филиппова В.П., Кунавин С.А., Пугачев М.С. Расчет параметров потенциала Леннарда-Джонса для одноименных пар атомов по данным о свойствах твердых веществ // Материаловедение. 2014. № 6. С. 3-6.
- 16. Филиппова В.П., Блинова Е.Н., Шурыгина Н.А. Построение потенциалов парного взаимодействия атомов железа с другими металлами // Материаловедение. 2015. № 4. С.3-6.
- Филиппова В.П., Перлович Ю.А., Крымская О.А. Релаксационный метод построения потенциалов взаимодействия атомных пар металл-неметалл. // Известия РАН. Серия физическая. 2016. Т.80. №10. С.1437-1445
- 18. Карькина Л.Е., Яковенкова Л.И. Моделирование атомной структуры дефектов в кристаллах. Научнообразовательная серия «Физика конденсированных сред», т. 5. Екатеринбург: УрО РАН, 2011, 463 с
- 19. Зельднер А.Г. QiuckBASIC для носорога. М.: «ABF», 1994, 480 с
- 20. Мак Лин Д. Границы зерен в металлах. М.: Металлургия, 1960, 322 с.
- 21. Gutmann M., Dumoulin Ph., Wayman M. The Thermodynamics of Interactive Co-segregation of Phosphorus and Alloying Elements in Iron and Temper Brittled Steels. // Metallurgical Transactions. 1982. V.13A. #10. P.1693-1711.
- 22. Ковалев А.И., Мишина В.П., Щербединский Г.В. Особенности межкристаллитной внутренней адсорбции углерода и фосфора в сплавах железо-легирующий элемент. // ФММ. 1986. Т. 62. № 1. С. 126-132.

ОЦЕНИВАНИЕ ПОГРЕШНОСТЕЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПАРАМЕТРОВ ДИНАМИЧЕСКИХ СИСТЕМ ПО СВОБОДНЫМ КОЛЕБАНИЯМ

EVALUATION OF ERRORS OF IDENTIFICATION OF PARAMETERS OF DYNAMICAL SYSTEMS BY FREE VIBRATIONS

Фирсов Г.И.

Firsov G.I.

Россия, Институт машиноведения им А.А. Благонравова РАН, firsovgi@mail.ru

По мере усложнения мехатронных систем привода современного технологического оборудования применение расчетных методов математического описания все более дополняется экспериментальным изучением для получения достаточно точной и полной информации об объекте. Это обусловлено тем, что результаты экспериментальных исследований служат основной исходной информацией для решения задачи идентификации сложных механических систем, априорное построение математических моделей которых весьма трудоемко, недостаточно точно и не всегда возможно. На основе динамических испытаний производят сравнение испытываемых конструкций, получают объективную оценку динамического качества образцов, а также выявляют эффективность реализованных конструктивных мероприятий, что позволяет рассматривать динамические испытания как важнейшую часть контроля качества создаваемой продукции [1,2].

Известно, что свойства линейной динамической системы описываются импульсной переходной функцией, представляющей реакцию системы на входное воздействие типа дельта - функции. При этом импульсная переходная функция является свободными колебаниями рассматриваемой колебательной системы, находящейся без воздействия извне и имеющей ненулевые начальные условия [3]. Свойства большого класса квазилинейных колебательных систем однозначно определяются по их свободным колебаниям. Представим свободные колебания квазилинейной колебательной системы с одной степенью свободы в виде аналитического сигнала $X(t) = x(t) + jx_{\Gamma}(t) = A(t)e^{j\phi(t)}$, где X(t), $X_{\Gamma}(t)$ - соответственно процесс свободных колебаний и сопряженный

по Гильберту процесс
$$x_{\Gamma}(t) = -\pi^{-1} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x(\tau)}{\tau - t} d\tau$$
, где интеграл понимается в смысле главного значения, $A(t)$, $\phi(t)$ -

огибающая и мгновенная фаза колебаний, $\dot{\phi} = \omega(t)$ - мгновенная частота колебаний [4]. Свободные колебания механических систем с течением времени затухают, упругая энергия колебаний рассеивается, превращаясь, в основном, в тепловую и акустическую энергию. Поведение амплитуды и частоты свободных колебаний характеризует упруго-диссипативные свойства квазилинейной системы [5]. Используя традиционное представление аналитического сигнала X(t) в комплексной, тригонометрической или показательной форме

$$X(t) = x(t) + jx_{\Gamma}(t) = |X(t)| [\cos \phi(t) + j \sin \phi(t)] = A(t)e^{j\phi(t)},$$

можно однозначно определить мгновенную амплитуду (огибающую, модуль) сигнала

$$A(t) = |X(t)| = \sqrt{x^{2}(t) + x_{r}^{2}(t)} = e^{\operatorname{Reln} X(t)}$$

и мгновенную фазу сигнала

$$\phi(t) = \operatorname{arctg} \frac{x_{r}(t)}{x(t)} = \operatorname{Im} \ln X(t).$$

Важнейшую роль при таком представлении вибрационного сигнала играют первые производные мгновенной фазы и мгновенной амплитуды, называемые соответственно мгновенной частотой и скоростью изменения огибающей:

$$\omega(t) = \dot{\phi}(t) = \frac{x(t)\dot{x}_{r}(t) - \dot{x}(t)x_{r}(t)}{A^{2}(t)} = \operatorname{Im}[\dot{X}(t) / X(t)],$$
$$\dot{A}(t) = \frac{x(t)\dot{x}_{r}t) + \dot{x}(t)x_{r}(t)}{A(t)} = A(t)\operatorname{Re}[\dot{X}(t) / X)(t)].$$

Используя эти представления для аналитического сигнала, любой колебательный процесс может рассматриваться в каждый момент времени t как квазигармоническое колебание, модулированное по амплитуде и частоте функциями времени A(t) и $\omega(t)$: $A(t)\cos\left[\int_{0}^{t}\omega(t)dt\right]$. Естественно, для простейшего моногармонического процесса мгновенные амплитуда и частота являются постоянными величинами. Отметим,

что вся информация о первой производной аналитического сигнала содержится в нем самом (его огибающей и мгновенной частоте), а также в скорости изменения его огибающей.

Исходный колебательный процесс x(t) нигде не пересекает свою огибающую A(t), а в точках соприкосновении имеет общие касательные. При таком представлении любой колебательный процесс может рассматриваться в каждый момент времени t как гармоническое колебание, модулирование по амплитуде и частоте функциями времени A(t) и $\omega(t)$: $x(t) = A(t) \cos \left[\int_{0}^{t} \omega(t) dt \right]$. Если колебание представляет собой случайный нормальный процесс со средним квадратическим значением σ_{x_i} то, как известно, огибающая распределена по закону Рэлея с математическим ожиданием $\overline{A} = \sigma_x \sqrt{0.5\pi} \approx 1,25\sigma_x$ и дисперсией

 $\sigma_A^2 = \sigma_x^2 (2 - 0, 5\pi) \approx 0,43\sigma_x^2$. Полезными представляются соотношения, связывающие огибающую и ее производную: $A\dot{A} = x\dot{x} + x_{\Gamma}\dot{x}_{\Gamma}$, а также исходный процесс с его производными $\dot{x} = \frac{\dot{A}}{A}x - \omega x_{\Gamma}$, $\dot{A} = x\dot{x} + x_{\Gamma}\dot{x}_{\Gamma}$, $\dot{A} = x\dot{x} + x_{\Gamma}\dot{x}_{\Gamma}\dot{x}_{\Gamma}$, $\dot{A} = x\dot{x} + x_{\Gamma}\dot{x}_{\Gamma}\dot{x}_{\Gamma}\dot{x}_{\Gamma}$, $\dot{A} = x\dot{x} + x_{\Gamma}\dot{x}_{\Gamma}\dot{x$

$$\dot{X} = X\left(\frac{\dot{A}}{A} + j\omega\right), \quad \ddot{X} = X\left[\frac{A}{A} - \omega^2 + j\left(\frac{2A}{A}\omega + \dot{\omega}\right)\right]$$

Однозначное выделение (демодуляция) огибающей и других мгновенных функций сигнала производится на основе интегрального преобразования Гильберта. Преобразование Гильберта можно осуществить, если на вход фильтра с импульсной характеристикой (τ t)-1 подать сигнал, определяемый функцией X(t) $x_{\Gamma}(t) = (\pi t)^{-1} * x(t)$, где знаком * обозначена свертка функций (π t)-1 и X(t). Физический смысл интегрального преобразования Гильберта для сигнала, представленного в частотной области, заключается в фазовом сдвиге всех спектральных составляющих исходного сигнала на $\pi/2$, например, преобразование Гильберта от функции $\cos(\omega t - \phi)$ равно $\sin(\omega t - \phi)$. Двойное преобразование Гильберта приводит к исходному процессу, но только с обратным знаком, т.е. осуществляет сдвиг исходного сигнала на π .

Очевидно, что идеальный преобразователь Гильберта физически не реализуем. Для того, чтобы определить передаточную функцию H(z) реального преобразователя Гильберта, необходимо аппроксимировать его частотные характеристики. Преобразование Гильберта можно осуществить, если на вход фильтра с импульсной характеристикой g(t) = 1/pt подать сигнал, определяемый функцией x(t). Возможно построение реального преобразователя Гильберта в виде как рекурсивного, так и нерекурсивного фильтров [6]. При построении преобразователя Гильберта в виде нерекурсивного фильтра целесообразно использовать фильтр с

точно линейной фазо-частотной характеристикой и передаточной функцией вида $h(z) = \sum_{l=0}^{N-1} b_l z^{-l}$, где N -

нечетное, *b* = -*b*_{*N-L*1} (антисимметричные коэффициенты). На практике получили широкое распространение фильтры, основанные на равномерной чебышевской аппроксимации по алгоритму Ремеза, впервые синтезированные Дж. Мак-Клелланм, Дж. Парксом и Л. Рабинером [7] и включенные в математические пакеты MATLAB и MathCAD [8].

При демодуляции сигнала с помощью преобразования Гильберта важным представляется вопрос о возникающих погрешностях его обработки на ЭВМ. Основная часть погрешности обработки сигнала определяется выбранным способом оценивания искомой характеристики, т.е. формулой, по которой вычисляются значения искомой функции, а также исходными погрешностями аргументов, входящих в эту формулу.

Рассмотрим погрешность оценивания функции $f(x_1,...,x_k)$ нескольких переменных $x_1,...,x_k$ при условии, что для значений этих переменных известны абсолютные погрешности Δa_i . Если $f(x_1,...,x_k)$ имеет непрерывные частные производные $\partial f(\partial x_i)$ по переменным x_i , то абсолютная погрешность функции может быть определена по формуле

$$\Delta f = \sum_{i=1}^{k} \Delta a_i \left| \partial f(a_1, \dots, a_k) / \partial x_i \right|.$$

Погрешности аргументов, входящих в формулы для мгновенных характеристик, зададим следующим образом. Примем, что исходная относительная погрешность измерения и преобразования сигнала X(t) составляет величину $\Delta x / x = \varepsilon_{xi}$ погрешность получения преобразованного по Гильберту процесса x_r - величину $\Delta x_r / x_r = \varepsilon_{xr} = k_1 \varepsilon_x$; погрешность получения дифференцированного процесса $\dot{x} - \Delta \dot{x} / \dot{x} = \varepsilon_{\dot{x}} = k_2 \varepsilon_x$; погрешность получения дифференцированного процесса $\dot{x} - \Delta \dot{x} / \dot{x} = \varepsilon_{\dot{x}} = k_2 \varepsilon_x$; погрешность получения дифференцированного процесса $\dot{x} - \Delta \dot{x} / \dot{x} = \varepsilon_{\dot{x}} = k_2 \varepsilon_x$; погрешность преобразованного по Гильберту и однократно дифференцированного процесса $\dot{x}_r - \Delta \dot{x}_r / \dot{x}_r = \varepsilon_{\dot{x}r} = k_1 k_2 \varepsilon_x$. Численные значения констант k_1 и k_2 определяются конкретным типом цифровых фильтров, реализованных на ЭВМ. Например, при использовании универсальной виброизмерительной аппаратуры и программ цифровой фильтрации [7] для преобразователя Гильберта и дифференциатора с длиной

импульсной характеристики 59 точек и неравномерностью частотной характеристики 1% можно принять $\varepsilon_x = 0,01$, $k_1 = k_2 = 2$, т.е. $\varepsilon_x = \varepsilon_{xr} = 0,02$.

На основе вышеприведенного выражения, используя методику, предложенную в работах [1,9], выведем формулы для относительных погрешностей следующих функций, перечисленных в таблице 1, где $\varepsilon_x = 0,01$; $k_1 = k_2 = 2$; Δt - интервал дискретизации; A_{i}, A_{i+1} - соседние во времени значения огибающей; A_0 - начальная амплитуда в момент времени t = 0; $N = t/\Delta t = 400$ - число отсчетов процесса:

- Мгновенная амплитуда: $\Delta A/A = (\Delta xx + \Delta x_r x_r)/(x^2 + x_r^2) = \mathcal{E}_x \left[1 + (k_1 - 1)x_r^2/A^2\right]$. С учетом выражений $\sigma_x^2 = 0,5(\overline{A}^2 + \sigma_A^2)$ и $\overline{A}^2 = \overline{A}^2 + \sigma_A^2$ имеем величину отношения средних значений аргументов $\overline{x_r^2}/\overline{A^2} = 0,5$, откуда $\varepsilon_A = 0,5 \varepsilon_x(1 + k_1)$.

- Мгновенная фаза: $\Delta \phi / \phi = (\Delta x x_r + \Delta x_r x) / A^2 = (\varepsilon_x + \varepsilon_{xr}) / (ctg\phi + tg\phi)$. Для некоторого среднего фазового угла $\phi = \pi/4$ имеем $\varepsilon_{\phi} = 0, 5\varepsilon_x(1+k_1)$.

- Мгновенная частота: $\Delta \omega / \omega = \omega^{-1} A^{-2} (\Delta x \dot{x}_r + \Delta \dot{x}_r x + \Delta \dot{x} x_r + \Delta x_r \dot{x}) + 2\Delta A / A = \varepsilon_x \left[1 + k_1 k_2 + (1 + k_1 k_2 + k_1 + k_2) \frac{\dot{x} x_r}{\omega A^2} \right] + \frac{2\Delta A}{A}$. Среднее значение произведения зависимых центрированных процессов равно произведению их средних квадратичных отклонений: $\dot{x} x_r = \sigma_x \sigma_{xr} = \omega_0 \sigma_x^2$, где ω_0 - центральная частота процесса x(t). Среднее значение произведения независимых процессов равно произведению их средних квадратичных отклонений: $\dot{x} x_r = \sigma_x \sigma_{xr} = \omega_0 \sigma_x^2$, где ω_0 - центральная частота процесса x(t). Среднее значение произведения независимых процессов равно произведению их средних $\bar{\omega} A^2 = \bar{\omega} A^2 = \omega_0 (A^2 + \sigma_A^2) = 2\omega_0 \sigma_x^2$. В результате имеем $\frac{\dot{x} x_a}{\omega A^2} = 0, 5$. Итоговое выражение для ε_{ω} приведено в табл.1.

- Скорость изменения мгновенной амплитуды:

$$\Delta \dot{A} / \dot{A} = A^{-1} \dot{A}^{-1} (\Delta x \dot{x} + \Delta \dot{x}_r \dot{x}_r + \Delta \dot{x}_r x_r) + \Delta A / A = \varepsilon_x (1 + k_2) + \varepsilon_A + \varepsilon_x (k_1 + k_1 k_2 - 1 - k_2) \frac{x_r \dot{x}_r}{\dot{A}A}.$$

Наименование	Способ оценивания	Условия оценки	Относительная погрешность	Пример величины
характеристики			оценки	погрешности
Огибающая, <i>А</i> (<i>t</i>)	$\sqrt{x^2 + x_{\tilde{a}}^2}$	$\overline{x_{\tilde{a}}^2}/\overline{A^2}=0,5$	$0,5\varepsilon_x(1+k_1)$	0,015
Мгновенная фаза, ф(<i>t</i>)	arctg(<i>x</i> ,/ <i>x</i>)	$\phi = \pi/4$	$0,5\varepsilon_x(1+k_1)$	0,015
Мгновенная частота, ω(<i>t</i>)=2π <i>f</i> (<i>t</i>)	$(x\dot{x}_{\rm a}-\dot{x}x_{\rm a})/A^2$	$\frac{\overline{\dot{x}x_{\tilde{a}}}}{\overline{\omega}A^2} = 0,5$	$0,5\varepsilon_x(5+3k_1+k_2+3k_1k_2)$	0,125
Скорость изменения мгновенной амплитуды, $\dot{A}(t)$	$(x\dot{x}+x_{\tilde{a}}\dot{x}_{\tilde{a}})/A$	$\frac{\overline{\dot{x}x_{\tilde{a}}}}{\overline{\dot{A}A}} = 1$	$0,5\varepsilon_x(1+3k_1+2k_1k_2)$	0,075
Мгновенный коэффициент демпфирования, <i>h</i> (<i>t</i>)	$-\dot{A} / A,$ $\Delta t^{-1} \ln(A_i / A_{i+1})$	$\dot{\omega}=0$	$\varepsilon_x(1+2k_1+k_1k_2)$	0,09
Мгновенный декремент колебаний, δ(<i>t</i>)	$-\dot{A}/Af$,	$\dot{\omega}=0$	$0,5\varepsilon_x(7+7k_1+k_2+5k_1k_2)$	0,215
Среднее значение декремента $\overline{\delta}$	$(ft)^{-1}\ln(A/A_0)$	$\dot{\omega}=0$	$arepsilon_{\delta}$ / \sqrt{N}	0,011

Таблица 1 Относительные погрешности определения мгновенных характеристик

Здесь используем следующие подстановки $\overline{\dot{x}_r x_r} = \omega_0 \sigma_x^2$, $\overline{\dot{A}A} = \sigma_{\dot{A}} \sigma_A = \Delta \omega \sigma_x^2 \sqrt{2 - 0.5\pi}$, где $\Delta \omega$ ширина спектрального пика нормального случайного процесса x(t). В результате имеем $\overline{\dot{x}_r x_r} / \overline{\dot{A}A} = \omega_0 / \Delta \omega \sqrt{2 - 0.5\pi} \approx \omega_0 / 0.65 \Delta \omega$.

Для широкополосных процессов, у которых $\Delta \omega \ge \omega_0$, последнее выражение может быть приравнено 1, а для узкополосных ($\Delta \omega << \omega_0$) - 0. Итоговое выражение для $\varepsilon_{\dot{A}}$ в случае широкополосного сигнала приведено в табл.1.- Мгновенный коэффициент демпфирования линейной системы ($\dot{\omega} = 0$) $\Delta h / h = h^{-1} \left(\frac{\Delta \dot{A}}{A} + \frac{\Delta A \dot{A}}{A^2} \right) = \varepsilon_{\dot{A}} + \varepsilon_A.$

- Мгновенный декремент колебаний линейной системы ($\dot{\omega} = 0$): $\Delta \delta / \delta = \delta^{-1} \left(\frac{\Delta \dot{A}}{Af} + \frac{\Delta A \dot{A}}{fA^2} + \frac{\Delta f \dot{A}}{Af^2} \right) = \varepsilon_{\dot{A}} + \varepsilon_{A} + \varepsilon_{f}$. Отметим, что при осреднении оцениваемой

характеристики по множеству точек N относительная погрешность уменьшается в $\sqrt{N}\,$ раз.

Анализ полученных выражений для относительных погрешностей показывает, что с наименьшими погрешностями оцениваются мгновенная амплитуда и мгновенная фаза колебательного процесса ($\varepsilon_A = \varepsilon_{\phi} \approx 0,015$), а с наибольшими погрешностями - мгновенная частота ($\varepsilon_{\infty} \approx 0,125$) и мгновенный декремент колебаний (($\varepsilon_{\delta} \approx 0,215$). Поэтому при определении скелетных кривых и диссипативных характеристик стационарных динамических систем следует стремиться к многократному повторению импульсного воздействия с последующей обработкой виброграмм затухающих колебаний, что позволит за счет статистического осреднения уменьшить погрешность оценки характеристик до приемлемой величины. Отметим также, что на высоких частотах в окрестности половины частоты дискретизации цифровые преобразователь Гильберта и дифференциатор дают наибольшие ошибки преобразования сигнала, поэтому для снижения высокочастотной погрешности целесообразно ввести дополнительную низкочастотную фильтрацию мгновенных характеристик. Такая фильтрация мгновенной амплитуды с частотой среза f_1 , эквивалентна полосовой фильтрации исходного процесса с шириной полосы $2f_1$.

Рассматриваемый метод основан на выделении основной медленной гармоники аналитического сигнала, имеющей фиксированную ширину спектра. Выделение такой гармоники возможно при условии, когда спектральные участки соседних гармоник не перекрываются [1]. Поскольку ширина спектра колебательной системы с одной степенью свободы определяется величиной демпфирования и степенью нелинейности, то метод применим при невысоком демпфировании *h* ≤ ∞₀/4 (δ≤ 1,5), типичном для большинства машиностроительных конструкций, и при малой нелинейности, не выводящей скелетную кривую по частоте за границы ∞₀/2 и 3∞₀/4.

При исследовании колебательных систем с несколькими степенями свободы метод требует предварительной полосовой фильтрации сигнала, причем ширина полосы предварительного фильтра должна превышать ширину пика гармоники аналитического сигнала $\Delta f_n > \delta f_0/\pi$. Для правильной и более точной работы цифровых фильтров, формирующих мгновенные характеристики, необходимо, чтобы соблюдалось следующее приближенное условие для частоты дискретизации $2,5f_{max} \leq f_{Auckp} \leq 2,5f_{min}$, где $f_{max(min)}$ - границы спектра сигнала. Оценим требуемую длительность реализации исследуемого сигнала при действии одного импульса. Условимся считать, полностью затухшим процесс, амплитуда которого уменьшилась, например в 20 раз. Это условие соответствует числу наблюдаемых периодов свободных колебаний, примерно равному $3/\delta$, где δ - декремент колебаний. Отсюда длительность однократного испытания составит величину $t = 3/\delta f_{min}$, где f_{min} - минимальная частота в рассматриваемом частотном диапазоне. Для повышения точности обработки за счет уменьшения влияния переходных процессов в цифровых преобразователях можно рекомендовать искусственное увеличение числа отсчетов сигнала путем добавления слева к исходному процессу x(t) его зеркального отражения x(-t).

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Добрынин С.А., Фельдман М.С., Фирсов Г.И. Методы автоматизированного исследования вибрации машин. М.: Машиностроение, 1987. 224 с.
- Статников И.Н., Фирсов Г.И. Определение динамических характеристик колебательных систем при неизвестном входе при динамических испытаниях машин и механизмов // Новые материалы и перспективные технологии. Том 1. – М.: ООО «Буки Веди», 2018. – С.823-829.
- 3. Статников И.Н., Фирсов Г.И. Оценивание упруго-демпфирующих характеристик нелинейных колебательных систем машин при импульсном нагружении // Новые материалы и перспективные технологии. Том 1. М.: ООО «Буки Веди», 2019. С.427-432.
- 4. Вайнштейн Л.А., Вакман Д.Е. Разделение частот в теории колебаний и волн. М.: Наука, 1983. 288 с.
- 5. Закржевский М.В. Колебания существенно нелинейных механических систем. Рига: Зинатне, 1980. 185 с.
- 6. Айфичер Э.С., Джервис Б.У. Цифровая обработка сигналов: практический подход. М.: Издательский дом "Вильямс", 2004. 992 с.
- 7. Rabiner L.R., Gold B. Theory and Applications of Digital Signal Processing. Englewood Cliffs (N.J.), Prentice Hall, 1975. 762 p.
- 8. Сергиенко А.Б. Цифровая обработка сигналов. СПб.: Питер, 2002. 608 с.
- 9. Feldman M.S. Hilbert Transform Applications in Mechanical Vibrations. Chichester: Wiley, 2011. 292 p.

РАЗРАБОТКА ОПЫТНОГО ОБРАЗЦА ЛАЗЕРНОЙ ГОЛОВКИ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ЛАЗЕРНОЙ РЕЗКИ И СВЕРЛЕНИЯ ОТВЕРСТИЙ В ДЕТАЛЯХ И УЗЛАХ ГАЗОТУРБИННОГО ДВИГАТЕЛЯ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ»

Хайруллина Л.Р.

Казанский национальный исследовательский технический университет им А.Н. Туполева-КАИ, г. Казань

Данная работа посвящена исследованию и внедрению разработанных устройств и технологий газолазерной резки в авиационной и ракетной технике.

Алюминиевые и титановые сплавы в настоящее время остаются основными конструкционными материалами авиационных изделий и космических ракет. В последние годы созданы значительно улучшенные алюминий — литиевые сплавы, а также разработан большой спектр новые композиционные материалы в том числе и на алюминиевой основе.

Совершенствуются методы изготовления и соединения деталей и конструкций из таких высокопрочных материалов. Однако эти материалы плохо обрабатываются резанием, поэтому традиционные методы механической обработки, характеризуются низкой эффективностью. Кроме этого, эти материалы характеризуются сложным процессом резки и сварки, поэтому в изделиях авиакосмического комплекса, судостроения для обработки листовых деталей и узлов по-прежнему широко используют клепку низко производительный и трудоемкий процесс.

В развитых в технологическом плане странах осуществляются переход на инновационные, прогрессивные технологии, одной из которых является технология лазерной обработки и, в частности, резки и сварки деталей из тонколистовых труднообрабатываемых резанием материалов.

Современные мировые тенденции развития авиастроения, судостроения и автомобилестроения показывает, что основные конкурентные преимущества техники достигаются повышением энергетической эффективности двигателей и снижения массы самолетов, автомобилей и судов за счет использования легких конструкций из высокопрочных материалов, которые до недавнего времени использовались только в авиакосмической отрасли.

Так, например, в Германии при создании широкофюзеляжного самолета «Айрбас» оребрённый корпус фюзеляжа изготавливается из листов алюминий-литиевых сплавов, к которым лазерной сваркой привариваются ребра жесткости. Затем сварные панели соединяются между собой традиционной клепкой в наиболее ответственных местах и лазерной сваркой в менее важных.

В частности, немецкая национальная программа «Leighter» посвящена разработке технологий и оборудования для создания конструкций из легких материалов. Одним из результатов этой программы стало промышленное внедрение технологии лазерной резки и лазерно-дуговой сварки при изготовлении алюминиевых кузовов автомобилей Audi.

Инновационная деятельность на отечественных предприятиях по созданию конкурентоспособной продукции в области авиастроения нуждается в наукоемком оборудовании и современных технологиях.

Дан анализ состояния и тенденций развития лазерных макротехнологий обработки материалов, а также разработок и мирового рынка индустриальных (технологических) лазеров. Показано, что те страны, в которых выполняются государственные программы научных разработок лазеров и технологий их применения, заняли ведущие (практически монопольные) позиции на рынке лазерных технологий обработки материалов. Прогнозируется продолжение развития и индустриального применения традиционных и вновь возникающих лазерных технологий.

ОСОБЕННОСТИ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛАХ GAS<SM> ПРИ ОБЛУЧЕНИИ МАЛЫМИ ДОЗАМИ ГАММА — КВАНТОВ

PECULIARITIES OF DEFECT FORMATION IN SINGLE CRYSTALS GAS <SM> UNDER IRRADIATION WITH LOW DOSES OF GAMMA - QUANTS.

Халыгзаде А.Ш., Мадатов Р.С., Тагиев Т.Б. Khalygzade A.Sh., Madatov R.S. Tagiev T.B.,

Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана, г. Баку, ул. Б. Вахабзаде, д. 9, АZ1143

В данной работе обсуждены результаты исследований электрических и фотоэлектрических свойств монокристаллов GaS<Sm> 0,1at%, облученными γ- квантами с целью выяснения взаимодействия структурных дефектов с радиационными дефектами. Выращивание монокристаллов GaS<Sm> 0,1at%, осуществляли методом Бриджмена. Легирование Sm осуществлялось в процессе выращивания. Полученные кристаллы имели р-тип проводимости и сопротивление при комнатной температуре составляли 10⁹ом. Для создания омических контактов, в качестве материала была. использовался индий, которой выплавлялся на противоповерхности GaS. Измерены температурная зависи- мость электропроводности легированных редкоземельных элементами Sm (0,1at%), монокристаллов GaS до и после облучения γ-квантами. В легированного кристалле электропроводность в области температур T=110÷178K уменьшается, а в области более высоких T>180K растет с температурой. При этом найденные по наклоны высокотемпературной ветвы кривых σ(10³ /T) значения энергия активации проводимости составляет 0,793 эВ. После облучения дозой Дү=20крад гамма – квантами в области температур T=110÷ 170K электропроводность увеличивается, а в области температур T=170÷200K уменьшается. T>200K

электропроводность увеличивается. Для легированных образцов после облучения наблюдаются по два прямолинейных участка, соответствующих уровням, связанным с присутствием Sm (0,704эВ и 0,034эВ). Это означает, что при облучении кристаллов GaS<Sm> 0,1ат%, вводятся дополнительный уровень с участием Sm. Однако следует отметить, что поведение ход кривых электропроводимости в облученных образцах GaS<Sm> в интервале температур (110÷200К) отличается по сравнению с необлученных образцов. В области температур T= 166 ÷200 К в облученных образцов наблюдается гашение проводимости, которое с увеличением дозы облучения глубина гашения уменьшается, а также ширина полосы гашения смещается в высокотемпературного сторону. Обнаружено, что после облучения кристалла Ду=20 и 50крад значение энергия активации примесьного проводимости меняется с увеличением дозы облучения от 0,012 эВ до 0,034 эВ соответственно. В области высоких температурах T>200К электропроводимость образцов уменьшается с увеличением дозы облучения. Вычисленное значение энергия активации для облученных образцов изменяется от 0,793 эВ до 0,340эВ, что связано генерацией дополнительных собственных заряженных радиационных дефектов и изменением их нахождения в кристаллических структурах.Снимались спектральные распределения фотопроводимости при комнатной температуре GaS<Sm> до и после облучения гамма-квантами. В исследованных исходных кристаллах максимум фотопроводимости наблюдается вблизи фундаментального края поглощения при λ=490нм. После облучения кристалла GaS<Sm> гамма-квантами Ду= 20крад фотопроводимость увеличивается и значение максимума длина волны не меняется. С ростом дозы облучения (Ду= 50крад) наблюдается некоторое уменьшение фототока в области фундаментального края поглощения и увеличение при длинах λ>550нм, что обусловлено увеличением концентрации центров рекомбинации в исследуемых образцах, которые является вакансии халькогена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНО-РАСЧЕТНЫЙ КОНТРОЛЬ ДЛИНЫ ТРЕЩИНЫ В ТОКОПРОВОДЯЩИХ МАТЕРИАЛАХ EXPERIMENTAL-CALCULATED CONTROL OF CRACK LENGTH IN ELECTRO CONDUCTIVE MATERIALS

Хвостунков К.А.², Кийко В.М.¹, Оджаев Р.К.², Пиженин Д.Г.¹, Абашкин С.А.¹ Khvostunkov K.A., Kiiko V.M., Odzhaev R.K, Pizhenin D.G., Abashkin S.A. ¹Россия, Институт физики твердого тела РАН, kiiko@issp.ac.ru ²Россия, Московский государственный университет, khvostunkov@gmail.com

Общая идея работы работы заключается в установлении взаимно-однозначного соответствия положения трещины в образце и распределения линий равного потенциала в проводящем электрический ток образце (рис.1). Распределение указанных линий зависит только от геометрии образца, включая трещину, и не зависит от материала образца и величины тока через образец.

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций



Рис.1 Схема распределения линий равных потециалов в плоском образце без трещины (а) и с боковой трещиной длиной I_y (б), стрелками показано направления движения электрического тока. Расчетное распределение линий равного потециала в образце с боковой трещиной длиной I_y=50 отн. ед.(в). Устройство для автоматической регистрации положения линий равных потенциалов, выполненного на базе двухкоординатного самописца: 1 — образец, 2 — токоподводы, 3 трещина, 4 — неподвижный контакт, 5 — подвижный контакт.

Расчетное распределение указанных линий устанавливается путем аналитического решения на основе использования конформного отображения в двумерной постановке. Расчеты коррелируют с измерениями, что открывает возможность автоматического контроля процесса разрушения материала путем развития трещины.

ЭФФЕКТИВНАЯ МЕТОДОЛОГИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СОСТОЯНИЙ И ХАРАКТЕРИСТИК ВОДОРОДА В УГЛЕРОДНЫХ И МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ EFFECTIVE METHODOLOGY AND RESULTS OF STUDYING THE STATES AND CHARACTERISTICS OF HYDROGEN IN CARBON AND METALLIC MATERIALS AND NANOMATERIALS

Черетаева А.О.², Нечаев Ю.С.¹, Александрова Н.М.¹, Шурыгина Н.А. ¹, Денисов Е.А.³ Cheretaeva A.O., Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Denisov E.A. ¹ Россия, ФГУП «ЦНИИчермет им. И.П. Бардина», г. Москва, yuri1939@inbox.ru ² Россия, НИИ Прогрессивных технологий, ТГУ, г. Тольятти, alice_raduga@mail.ru ³ Россия, СПбГУ, г. Санкт-Петербург, denisov70@bk.ru

Разработана и применена методология [1-3] эффективной аппроксимации и интерпретации спектров термодесорбции водорода в углеродных наноструктурах, графитных материалах и сталях. Методология основана на определенной аппроксимации симметричными гауссианами термодесорбционных спектров (ТДС) водорода, полученных с использованием одной скорости нагрева, и соответствующей обработке гауссианов (в приближении

как реакции первого порядка, так и реакции второго порядка). Это позволяет определить (с удовлетворительной точностью для дальнейшего физического анализа) из таких ТДС данных значения энергий активации и предэкспоненциальных факторов констант скорости процессов десорбции, отвечающих основным ТДС пикам с разными температурами максимальной скорости десорбции водорода. Методология содержит несколько последовательных этапов ее реализации, в том числе использование нескольких «критериев истинности» и окончательной проверки и/или уточнения результатов с помощью методов численного моделирования [3]. Методология позволяет раскрыть атомные механизмы и физику основных процессов десорбции путем термодинамического анализа полученных характеристик пиков и сопоставления с соответствующими независимыми экспериментальными и теоретическими данными.

Проведенное исследование показывает, что методологию [1-3] можно использовать для дальнейшего раскрытия слабо изученной физики основных состояний водорода в углеродных и металлических материалах и наноматериалах, а также для дальнейшего раскрытия атомных механизмов влияния водорода на физические и прочностные свойства и фазовые превращения в таких материалах.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-29-19149

MK.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O. and Pisarev A.A. «On the kinetic analysis of the hydrogen thermal desorption spectra for graphite and advanced carbon nanomaterials». // FULLERENES, NANOTUBES AND CARBON NANOSTRUCTURES, https://doi.org/10.1080/1536383X.2019.1680982 (2019).
- Cheretaeva A.O. and Nechaev Yu.S. «On approximation and "processing" of the thermal desorption spectra of hydrogen for low-layer graphene after plasma exposure». // The Abstracts Book of the Russian Conference on Physical-Chemical Problems of Renewable Energy, RE-2019, St. Petersburg, Russia, 18-20 November, 2019, P. 63-64.
- 3. Nechaev Yu.S., Alexandrova N.M., Shurygina N.A., Cheretaeva A.O., Kostikova E.K., Oechsner A. // "On characteristics and physics of processes of thermal desorption of deuterium from isotropic graphite at 700-1700 K". Journal of Nuclear Materials, 515 (2020)152162.

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОРОЗОСТОЙКИХ ЭЛАСТОМЕРОВ ПРИ ТРЕНИИ THE SURFACE STUDY OF FROST-RESISTANT ELASTOMERS UNDER FRICTION

Шкалей И.В.¹, Муравьева Т.И.¹, Загорский Д.Л.², Щербакова О.О.¹

Shkalei I.V., Muravyeva T.I., Zagorskiy D.L., Shcherbakova O.O.

¹ Россия, Институт проблем механики им. А.Ю. Ишлинского РАН, muravyeva@list.ru

² Россия, Российский государственный университет нефти и газа им И.М. Губкина, dzagorskiy@gmail.com

Изделия из каучуков (резин), используемых в условиях низких температур (например, в Северных регионах), должны сочетать высокую морозостойкость с высокими эксплуатационными характеристиками. Однако известно, что каучуки при понижении температуры теряют свою пластичность и становятся твёрдыми (изза перехода либо в аморфное, либо в кристаллическое состояние). Поэтому целесообразно разрабатывать и применять каучуки, в которых температура стеклования понижена, а кристаллизация затруднена. Здесь важен выбор как эластомерной основы, так и соответствующих модификаторов. Известные марки промышленных морозостойких резин, например, на основе бутадиен-нитрильного каучука (БНКС), теряют свои эксплуатационные низкотемпературные свойства из-за сильного вымывания пластификатора при интенсивных внешних воздействиях (агрессивная углеводородная рабочая среда). Одним из путей решения этой проблемы является добавление в БНКС большего количества пластификаторов (как это делается наиболее часто в промышленных условиях). Возможен иной подход, связанный с переходом на другую основу — каучуки, в которых низкотемпературная эластичность обусловлена высокой гибкостью и подвижностью основной цепи каучука. Наиболее перспективными видами таких морозостойких каучуков являются эпихлоргидриновые (ЭПХГ) каучуки, имеющие низкую температуру стеклования в сочетании с высокой устойчивостью к внешним воздействиям (масло-, нефте-, бензо- газо- и озоностойкость) [1].

Также известно, что дополнительной возможностью улучшения свойств каучуков является их модификация с помощью различных наполнителей [2]. Такими модификаторами могут являться органические и неорганические наполнители с наноразмерными структурными единицами. В настоящее время в качестве таких модификаторов все чаще применяют углеродные нанотрубки (УНТ), которые обладают уникальной структурой и свойствами [3]. Ранее уже было показано, что добавление УНТ в резиновый композит может приводить к значительному улучшению его свойств [4].

Исходя из вышесказанного в настоящей работе в качестве основы был выбран ЭПХГ каучук и функционализированные УНТ в качестве модификатора. Цель исследования заключалась в изучении влияния количества УНТ на свойства резины.

Были исследованы образцы резины с различным содержанием УНТ — 0, 1 и 10%. Такие УНТ представляют собой функционализированные кислородом многостенные нанотрубки со средним диаметром 20—50 нм (производство Research Center for Radiation Application, Китай). Перед введением в ЭПХГ углеродные трубки активировали путем обработки ультразвуком.

Трибоиспытания образцов проводились по схеме диск (наждачная бумага зернистостью 250 мкм) — кольцо (исследуемый образец). Данная экспресс-методика позволяла в короткий срок изучить влияние модификатора на сопротивление истиранию резины. Для микроскопических исследований применялся сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) FEI Quanta 650 (ускоряющее напряжение 25 кВ) в режимах высокого вакуума (в этом случае поверхность образцов напылялась золотом) и низкого вакуума (без предварительной подготовки образцов). Дополнительным методом исследования была сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ). Использовали сканирующий зондовый микроскоп Smart SPM[™] в режиме тейпинга (резонансная частота 250 кГц), применяли кантилевер fpN10 с радиусом кривизны острия 20 нм. Методом СЗМ были изучены топография и упругие свойства поверхности на срезе образцов после трибологических испытаний.

Ниже приведены изображения поверхностей образца резины с различным содержанием УНТ до и после трибологических испытаний.

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций



Рис.1 СЭМ-изображения поверхности образцов резины до (слева) и после (справа) трибоиспытаний: а — без УНТ (0%), б — 1% УНТ, в — 10% УНТ.

Из рисунка видно, что исходная поверхность образца достаточно однородная и гладкая, а в процессе трения происходит образование развитого рельефа, появляются ярко выраженные борозды и частицы различной конфигурации и размеров. Эти изменения зависят от содержания УНТ в образце. Так, характер изменения поверхности образца с 1% УНТ в процессе трения незначительно отличается от образца ЭПХГ без УНТ. В случае с образцом, содержащим 10% УНТ, поверхность после испытаний менее развита.

Для более полной картины происходящих изменений в процессе трения и влияния количества УНТ на качество поверхности приведен рис. 2, где представлены характерные изображения срезов образцов с различным содержанием УНТ.

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций



Рис.2 СЭМ-изображение срезов образцов резин после трибоиспытаний: а – без УНТ (0%), б – 1% УНТ, в – 10% УНТ.

Данные изображения срезов, как и изображения поверхности (см. рис. 1), демонстрируют, что образец с 1% УНТ незначительно отличается от образца без УНТ — они оба имеют глубокие борозды. У образца с 10% УНТ кромка среза имеет другой вид — она не имеет глубоких трещин (борозд). Для объяснения этого отличия были изучены структуры исходной поверхности (до трибоиспытаний), которая представлена на рис. 3, при больших увеличениях.



Рис.З СЭМ-изображение поверхности образцов резин: а – 0% УНТ, б – 10% УНТ.

Из рисунка видно, что исходные поверхности имеют заметное различие в морфологии, связанное с изменением конфигурации структурных единиц. В образце с 10% УНТ эти частицы-агломераты укрупняются и приобретают определённую «огранку». Можно предположить, что такая структуризация способствует уплотнению структуры и её большей прочности, что подтверждается проведёнными ранее трибологическими испытаниями [5].

В качестве примера на рис. 4 (для образца с 10% УНТ) приведены наиболее типичные СЗМ-изображения, полученные на различных участках среза (на краю среза и в области, удаленной от края на 100—200 мкм).



Рис. 4 2D и 3D C3M-изображения поверхности среза образца с 10% УНТ: а — в объеме; б — у края.

Видно, что морфология поверхности в этих областях заметно различается. Поверхность у края среза более сглаженная, в объеме же на развитой поверхности обнаружены отдельные агломераты различных размеров. На поверхностях изучаемых срезов были измерены модули упругости — они имели достаточно большой разброс значений. Очевидно, что это связано с неоднородностью и развитым рельефом поверхности. Анализ полученных результатов не выявил сильного различия значений модуля упругости в областях у края среза и вдали от края. Например, для образца с 10% УНТ эти значения лежат в пределах 30—40 МПа. Сравнение полученных данных для объема и поверхности образца показало, что при заметном различии топографии они имеют близкие упругие характеристики. Полученные изображения поверхности всех образцов хорошо коррелируют с данными электронной микроскопии.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что модификация резины в количестве 10% фунционализированными УНТ приводит к упрочнению резины и снижению интенсивности изнашивания. Это может быть связано с появлением отдельных структурных единиц-агломератов вследствие добавки модификатора, что служит одним из факторов, определяющим повышение износостойкости.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-08-00615.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Мухин В.В, Петрова Н.Н., Климатическое старение резин на основе эпихлоргидринового каучука в нефти при низких температурах//Вестник СВФУ им. М.К. Аммосова, 2017, том 6. С.59-66.
- 2. Муравьева Т.И., Гайнутдинов Р.В., Морозов А.В. и др., Исследование влияния антифрикционных модификаторов на свойства поверхности эластомеров на основе пропиленоксидного каучука//Трение и износ, 2017, том 38. № 5. С.399-410.

- 3. Шашок Ж.С., Прокопчук Н.Р., Применение углеродных наноматериалов в полимерных композициях//Минск: Изд-во БГТУ, 2014. 232 с.
- 4. Shcherbakova O.O., Muravyeva T.I., Gainutdinov R.V. et al., Complex microscopy investigation of special purpose elastomers//IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng, 2018, V. 443. P. 012030.
- 5. Морозов А.В., Буковский П.О., Петрова Н.Н. и др., Исследование влияния активированных углеродных нанотрубок на трибологические свойства морозостойкой резины//Механика твердого тела, 2019, № 6. С. 148-154.

РАЗРАБОТКА И МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТАНОВКИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОХЛАЖДАЮЩИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

DESIGN AND MODERNIZATION OF THE INSTALLATION TO DETERMINE THE COOLING CHARACTERISTICS OF TECHNOLOGICAL LIQUIDS

Шолом А.В.¹, Тюленев Д.Г.², Абрамов А.Н.¹

Sholom A.V.¹, Tyulenev D.G², Ph.D. Abramov A.N.¹,

¹Россия, ФГБОУ ВО «Уфимский государственный авиационный технический университет», г.Уфа, asholom@mail.ru

² Россия, «Хозрасчетный творческий центр уфимского авиационного института», г.Уфа, zavlab@rosoil.ru

Технологические жидкости - это вспомогательные вещества, которые служат для ускорения различных технологических операций. По назначению технологические жидкости подразделяют на амортизаторные, антиобледенительные, гидравлические, охлаждающие (закалочные), промывочные, пусковые, разделительные, смазочно-охлаждающие и тормозные.

Охлаждающая способность закалочных жидкостей имеет определяющее значение для получения заданных механических характеристик деталей и заготовок, получаемых из различных сплавов, в процессе термообработки.

Для охлаждения изделий при закалке с различной скоростью применяют следующие закалочные жидкости: воду, масла (минеральные, синтетические, растительные), эмульсии, расплавленные соли, водные растворы полимеров и солей.

В зависимости от химического состава сплава, закалочная жидкость должна обеспечивать наиболее оптимальную скорость охлаждения при температурах фазовых переходов на поверхности (поверхностной закалки) или в объёме (объёмной закалки) изделия.

Наиболее распространёнными закалочными жидкостями в промышленности являются вода и различные масла. Масла, по сравнению с водой, обладают значительно меньшей охлаждающей способностью во всем диапазоне температур при закалке металлических изделий.

В последние годы в промышленно развитых странах все большее распространение получают воднополимерные закалочные жидкости, которые позволяют регулировать скорости охлаждения в процессе его остывания при закалке.

Так, несколько лет назад на Белебеевском заводе "Автонормаль" при замене марки стали на операциях штамповки крепёжных изделий потребовалась новая закалочная среда. При закалке в воде на изделиях появились закалочные трещины (неисправимый брак), а при закалке в масле появлялась "пятнистая твердость" (непрокал). По просьбе завода специалистами «Технопарка ХТЦ УАИ — РОСОЙЛ» была разработана водно-

полимерная закалочная жидкость "Росойл-50", которая полностью обеспечила механические свойства изделий борсодержащих сталей. Но вскоре появилась следующая проблема. Дело в том, что водно-полимерные жидкости имеют серьёзные преимущества перед маслами, в их числе пожаробезопасность, дешевизна, улучшенные санитарно-гигиенические и экологические показатели как при работе и при утилизации, и т.п. Но в отличие от масла и воды, водно-полимерные жидкости меняют свои характеристики в процессе эксплуатации. А стандартные методы контроля не позволяют тестировать охлаждающую способность жидкости, которая может меняться при одинаковой концентрации раствора.

Для этого в лабораториях НИИ «Триботехники и смазки» УГАТУ совместно с сотрудниками Технопарка ХТЦ УАИ - РОСОЙЛ была создана установка для определения охлаждающей способности технологических жидкостей (далее установка). Основные технические характеристики установки соответствовали требованиям международного стандарта ISO 9950.

В последствии установка была доработана. В настоящее время на ней можно проводить испытания по следующим стандартам ISO 9950 (1999 г.), ASTM D6200 - 01(2017 г.) и ASTM D6482 - 06 (2016 г.).

Принципиальным отличием между этими стандартами является то, что первые два распространяются на тестирование масел, а третий на тестирование водорастворимых жидкостей. Для тестирования водорастворимых жидкостей в ASTM D6482 приводится конструкция устройства с перемешиванием.

Единственным зарубежным производителем установок, основные параметры которых соответствуют этим стандартам, а комплектация выполнена в соответствие со стандартом ASTM D6482 - 06 (2016 г.) является корпорация «IVF Industrial R&D Corporation» (Швеция). «Технопарк ХТЦ УАИ — РОСОЙЛ» является единственным производителем таких установок в России.

Установка, разработанная специалистами НИИ «Триботехники и смазки» УГАТУ и «Технопарка ХТЦ УАИ – РОСОЙЛ» отличается от установки, выпускаемой «IVF Industrial R&D Corporation» тем, что перемешивающее устройство для тестирования водорастворимых жидкостей позволяет в автоматическом режиме осуществлять подогрев и контроль температуры тестируемой жидкости. Кроме этого, корпорация «IVF Industrial R&D Corporation» производит установки без механизма автоматического переноса термодатчика.

Опыт эксплуатации установки показал, что на охлаждающие характеристики как технологических, так и закалочных жидкостей влияет время переноса термодатчика из электропечи в емкость с исследуемой жидкостью, которое должно быть, в соответствие со стандартом ISO 9950, не более 2 секунд, а по ASTM D6200 — 01 (2017г.) и ASTM D6482 — 06 (2016) не более 3 секунд. Поэтому конструкция установки доработана путем создания механизма автоматического переноса термодатчика за строго определенный промежуток времени, что существенно уменьшило погрешность получаемых значений охлаждающих характеристик.

На рисунке 1 показан общий вид установки с механизмом автоматического переноса термодатчика из электропечи в емкость с технологической средой (рис. 1).

Цилиндрический образец - термодатчик (8) из никелевого сплава, имеющий термопару в своем геометрическом центре, нагревается в печи (2) до определенной температуры и затем переносится в фиксированный объем испытуемой жидкости. Термодатчик представляет собой термопару, помещенную в оболочку из сплава X20H80.

Нагрев термодатчика осуществляется в трубчатой электропечи (2). Перенос термодатчика из печи в термостатированный (3) или другой сосуд с пробой исследуемой технологической среды производится автоматически с помощью механизма переноса. Проба тестируемой среды может испытываться с помощью перемешивающего устройства с подогревом, либо (при испытании масел) без перемешивания в специальном стакане.

Механизм для переноса термодатчика (рис. 1, б) включает в себя: основание (1) на котором закреплена Побразная вертикальная стойка (7), шаговые двигатели (5), держатель термодатчика (6) и блок управления (4).

За счет применения механизма автоматического переноса термодатчика удалось сделать единым время его переноса из электропечи в ёмкость с технологической средой при всех проводимых испытаниях. Кроме этого механизм переноса повышает безопасность работающего с установкой персонала, так как минимизируется время контакта оператора с нагретым до высокой температуры термодатчиком.

Ёмкость с подогревом и перемешивающим устройством (рис.2) предназначена для испытаний водорастворимых сред. Испытательная ёмкость изготовлена из прозрачного корпуса, разделённого перегородкой на два отсека. На крышку испытательной ёмкости крепятся электродвигатель с лопастной мешалкой, нагревательный элемент, термометр для контроля температуры нагрева тестируемой жидкости.



Рис. 1 Внешний вид установки (а) для определения охлаждающих характеристик технологических и закалочных сред и схема установки с механизмом переноса термодатчика (б).

1— основание; 2 - печь; 3 - ёмкость с подогревом и перемешивающим устройством; 4 - блок управления; 5 - шаговые двигатели; 6 - держатель термодатчика; 7 - П-образная вертикальная стойка; 8 - термодатчик; 9 - втулка-заглушка;10 направляющие.

Запись показаний и расчет числовых характеристик изменения температуры термодатчика и скорости его охлаждения во времени производятся с помощью компьютера и специального программного обеспечения. Программное обеспечение производит обработку по специальному алгоритму массива данных, поступающих с термодатчика, через модуль ввода сигнала с конвертором USB в компьютер и позволяет:

-регистрировать графики «температура - время», «температура - скорость», максимальную скорость охлаждения, температуру при максимальной скорости охлаждения, скорость охлаждения при 300 °C, время охлаждения от температур погружения термодатчика до 600 °C, 400 °C, 200 °C.

Секция IV: Экспериментальные методы исследований материалов и конструкций



Рис. 2 Внешний вид ёмкости с подогревом и перемешивающим устройством.

1-термостатирующая ёмкость, 2- нагревательный элемент, 3 — термопара, 4- лопастная мешалка, 5- соединительные кабеля, 6- маркеры, 7- метка уровня жидкости.

В настоящее время установка, разработанная специалистами НИИ «Триботехники и смазки» УГАТУ совместно с сотрудниками «Технопарка ХТЦ УАИ — РОСОЙЛ» применяется не только для определения охлаждающих характеристик закалочных сред, но и для оценки охлаждающих свойств смазочно-охлаждающих жидкостей, применяемых в процессах металлообработки.

Сегодня данная конструкция установки производится и поставляется по заказам машиностроительных, металлургических и научно-исследовательских предприятий.

Выводы

- Представлены результаты работ по созданию установки для определения охлаждающих характеристик водно-полимерных закалочных жидкостей и закалочных масел, применяемых при термообработке металлов.
- 2) Показаны конструктивные преимущества созданной установки по сравнению с зарубежным аналогом.
- 3) Предложено использовать данную методику для оценки охлаждающих свойств смазочно-охлаждающих жидкостей, применяемых в процессах металлообработки и оказывающих серьезное влияние на формирование поверхностных остаточных напряжений при механообработке металлических деталей.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Н. И. Кобаско. Закалочные среды. Металловедение и термическая обработка. Т. 23, под ред. Л. А. Петровой. М., 1989.
- 2. Люты В. Закалочные среды: Справочник / Под ред. С.Б. Масленкова: Пер. с польск. Челябинск: Металлургия. Челябинское отделение. 1990. С. 192.
- 3. Пат. РФ № 2279490. Установка для контроля охлаждающей способности закалочной среды / Абрамов А.Н., Каримов Э.Н., Варламов П.А., Казаков А.М., Искаков К.М. и другие № 2004129911/02; заяв. 14.10.2004; опубл. 10.07.2006. Бюл. № 19.
- 4. Пат. РФ № 2466194. Установка для контроля охлаждающей способности закалочной среды / Головин В.П., Колос А.Н., Шолом А.В., Волкова Е.Б., Казаков А.М. и другие, № 2011113915/02; заявл. 08.04.2011; опубл. 10.11.2012, Бюл. № 31.
- 5. Патент РФ № 2605883. Установка для определения охлаждающей способности закалочной среды Абрамов А.Н., Галяутдинов В.З., Гизатуллин Р.И., Казаков А.М., Коршунов А.А., № 2015124916/02; заявл. 24.06.2015; опубл. 10.01.2015, Бюл. № 36.

- 6. Патент РФ № 2699698. Установка для определения охлаждающей способности технологической среды / Шолом А.В., Поляков А.Б., Тюленев Д.Г., Иванов В.В., Волкова Е.Б., № 2018125812; заявл. 12.07.2018; опубл. 09.09.2019, Бюл. № 25.
- 7. Шолом В.Ю, Абрамов А.Н., Казаков А.М., Шолом А.В., Иванов В.В. Установка для определения охлаждающих характеристик технологических сред // КШП ОМД. 2014. № 5. С.30–33.
- 8. ISO 9950:1995(E). Industrial quenching oils Determination of cooling characteristics Nickel-alloy probe test method. Geneve: International Organization for Standardization, 1995. 9 p.
- 9. ASTM D6482 06(2016) Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Aqueous Polymer Quenchants by Cooling Curve Analysis with Agitation (Tensi Method), 2016. 9 p.
- 10. ASTM D6200 01(2017) Standard Test Method for Determination of Cooling Characteristics of Quench Oils by Cooling Curve Analys, 2017. 6 p.
- 11. Свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ № 20112614813 от 30.05.2012. В.Ю. Шолом, В.В. Иванов, А.Н. Абрамов и др.
- 12. Тюленев Д. Г., Абрамов А. Н., Шолом В. Ю., Шолом А. В., Поляков А. Б. Исследование охлаждающей способности смазочно-охлаждающих жидкостей // КШП ОМД. 2019. № 4. С.34—41.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОРОШКОВ И ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ НАНОЧАСТИЦ FE₃O₄/COFE₂O₄ и их отдельных компонент по данным рентгенодифракционного анализа. Investigation Fe₃O₄ / COFE₂O₄ Magnetic Nanoparticles and their separate components structure in powders and aqueous dispersions according to the X-ray diffraction analysis data.

Шуленина А.В.^{1,2}, Авдеев М.В.^{1,3}, Дороватовский П.В.², Храмов Е. В.², Нагорный А.В.³

Shulenina A.V., Avdeev M.V., Dorovatovskii P. V., Khramov E.V., Nagornyi A.V.

¹ Россия, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, avp@srd.sinp.msu.ru

² Россия, НИЦ «Курчатовский институт»,

³ Россия, Объединенный институт ядерных исследований

Современный спектр применения наночастиц оксидов шпинельного типа MFe₂O₄ (M=Fe, Co) достаточно широк, среди всех можно отдельно выделить перспективное биомедицинское применение [1]. Для эффективного использования магнитных наночастиц в медицине они должны быть нетоксичными, иметь контролируемый размер с узким распределением (в идеальном случае быть монодисперсными) в диапазоне до 50 нм, а также быть устойчивыми к агломерации.

Магнитные наночастицы со стуктурой «ядро-оболочка» имеют ряд преимуществ перед однокомпонентными частицами, поскольку из-за взаимодействия намагниченности «ядра» и «оболочки» возникает дополнительный эффект, который, например, позволяет усиливать мощность удельных потерь в магнитной гипертермии и др.[2].

Настоящая работа посвящена исследованию с помощью рентгенодифракционного анализа (РДА) процесса приготовления магнитных наножидкостей (МНЖ) для биомедицинских целей. РДА анализ проводился на двух стадиях: 1) исходные порошки Fe₃O₄, CoFe₂O₄ и частиц со структурой «ядро-оболочка» Fe₃O₄/CoFe₂O₄; 2) водные дисперсии наночастиц Fe₃O₄, CoFe₂O₄ и частиц со структурой «ядро-оболочка» Fe₃O₄/CoFe₂O₄; 2) водные исследования проведены на станции «РСА» Курчатовского источника синхротронного излучения «КИСИ-Курчатов» (НИЦ "Курчатовский институт"). Следует отметить, что частицы нанометрового диапазона, могут оказывать токсическое воздействие находясь в живом организме, и с целью улучшения совместимости их необходимо покрывать биосовместимыми агентами. Так при переходе от порошков к МНЖ магнитные

наночастицы были покрыты биосовместимым стабилизатором (полисорбат-80), который относится к классу малотоксичных и биоразлагаемых поверхностно-активных веществ.

Результаты РДА на водных дисперсиях композиционных наночастиц Fe₃O₄/CoFe₂O₄ с предполагаемой структурой «ядро-оболочка» представлены на рис.1. Для всех систем уточнена структура и произведены оценки области когерентного рассеяния.



Рис.1. Результаты рентгенодифракционного эксперимента МНЖ с частицами со структурой «ядро-оболочка»: (а) экспериментальные дифрактограммы для всех образцов, (б) — сравнение профилей самого интенсивного рефлекса (311) магнитных частиц в МНЖ, (в) - нормированные на максимум интенсивности дифрактограммы МНЖ с учетом вычитания фона (вставка — фазовая диаграмма с указанием весовых процентов долей компонентов для частиц с многослойной структурой «ядро-оболочка» с двумя магнитными материалами с указанием весовых процентных долей компонентов)

Анализ рентгенограмм указывает на предельно малый размер частиц (3 – 7 нм) во всех образцах. Данные рентгеновской дифракции сравниваются с ранее полученными размерными характеристиками из малоуглового рентгеновского рассеяния. В результате установлено, что порошки магнитных частиц Fe₃O₄, CoFe₂O₄ и Fe₃O₄/CoFe₂O₄ представляют собой сильноагрегированные системы с развитой структурой, наряду с которой зафиксировано наличие полидисперсных одиночных частиц.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- Galvão W. S., Neto, D. M. A., Freire R. M., Fechine P. B. A. Super-Paramagnetic Nanoparticles with Spinel Structure: A Review of Synthesis and Biomedical Applications. // Solid State Phenomena, 2015, Vol. 241, P.139–176.
- 2. Mandal S., Chaudhuri K. Magnetic Core-Shell Nanoparticles for Biomedical Applications. In: Sharma S. (eds) Complex Magnetic Nanostructures. Springer, Cham. 2017.

СРАВНЕНИЕ ВЛАДОВ МЕХАНИЗМОВ СВЕРХПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ ОБРАЗЦОВ СПЛАВА СИСТЕМЫ AL-MG

COMPARISON THE CONTRIBUTION OF MECHANISMS OF SUPERPLASTIC DEFORMATION IN BULK AND ON THE SURFACE OF SAMPLES THE AL-MG SYSTEM ALLOY

ковцева О.А., Кищик А.А., Барков Р.Ю., Михайловская А.В. Yakovtseva O.A., Kishchik A.A., Barkov R.Yu., Mikhaylovskaya A.V. *Россия, НИТУ «МИСиС», yakovtseva.oa@misis.ru*

В промышленности на протяжении не одного десятка лет успешно используется метод сверхпластической формовки для получения деталей сложной формы за одну технологическую оперцию. Данный метод экономит

не только материал, но и трудозатраты, однако требователен к свойствам материала. Для возможности получения изделий методом сверхпластической формовки необходимы сплавы, способные достигать больших удлинений без образования шейки при высокотемпературной деформации. Одним из широко применяемых сплавов является AA5083 системы AI-Mg, этот сплав наиболее дешевый и имеет достаточные механические свойства при хороших сверхпластических параметрах. Основным недостатком сплава AA5083 является низкая скорость фомовки 0.001/с, что значительно тормозит процесс получения изделий. В связи с этим недавно был разработан сплав той же системы AI-Mg, легированный Fe, Ni, Mn, Cr, Zr, способный к высокоскоростной сверхпластичности.

В литературе известно три механизма сверхпластической деформации: зернограничное скольжение (ЗГС), внутризеренное дислокационное скольжение (ВДС), диффузионная ползучесть, которые отвечают за процесс сверхпластиеского течения. В зависимости от соотношения механизмов сверхпластичности сплав может достигать высоких удлинений или не проявлять сверхпластический свойства; развитие пористости напрямую связано с вкладом ЗГС в деформацию образца. В связи с этим необходимо понимать основной механизм деформации и акомодационные механизмы сверхпластической деформации для получения качественных изделий с высокой скоростью деформации.

Наиболее простой и информативный метод оценки вкладов механизмов сверхпластической деформации — поверхностные маркерные царапины. В последнее десятиление поверхностные маркерные царапины, беспорядочно нанесенные алмазной пастой, заменили маркерной сеткой, наносимой при помощи микроскопа с фокусированным ионным пучком. Однако в литературе критически мало информации о соотношении механизмов сверхпластической деформации в объеме и на поверхности образцов, тогда как важно понимать достоверность данных, определенных с использованием поверхностных маркеров.

В всязи с обозначенными поблемами целью исследования является определение механизмов сверхпластической деформации на поверхности и в объеме образцов нового сплава и анализ причины возможной высокоскоростной сверхпластичности.

Сплав AI-Mg-Fe-Ni-Mn-Cr-Zr был получен в лабораторных условиях: отлит в медную водоохлаждаемую изложницу, проведен гомогенизационный отжиг для выравнивания состава, слиток прокатан в горячую и при комнатной температуре до конечной толщины листа 1 мм.

Стандартные образцы на растяжение, используемые в работе, предварительно подвергали механической полировке на шлифовальной бумаге с абразивом разной дисперсности и финишной полировкой на суспензии на основе оксида кремния на установке Struers LaboPol. Для исследования поведения сплава и определения механизмов сверхпластической деформациина перед полировкой образцы растягивали на 100% (e=0.69) для получения рекристаллизованной структуры и выхода сплава на установившуюся стадию течения при деформации. Для нанесения маркерных сеток использовали микроскоп STRATA FIB-205 (центр коллективного пользования HИТУ «МИСиС»). Размер сеток 100×100 мкм, шаг маркерных линий варьировался от 1,25 до 10 мкм, в зависимости от задачи исследования: определения ЗГС или ВДС. Для получения внутренних маркеров использовали заготовки сплава толщиной 5 мм. Поверхность холоднокатаных листов шлифовали и полировали на оксиде хрома, а затем все составляющие, в т.ч. и фольгу из сплава АЦ5К5 очищали с помощью 40% NaOH, осветляли разбавленной азотной кислотой, затем обезжиривали с помощью CCI4. Образцы складывали в «сэндвич», который состоял из двух листов сплава и фольгой между ними. «Сэндвич» был подвергнут прессованию при температуре 520 °C в течение 5 минут при усилии 400 кH, затем для получения цельного листа проводили горячую прокатку при 520 °C с обжатием 50% за первый проход. В результате финишной холодной прокатки толщина листа составила 1 мм.

Образцы для определения показателей сверхпластичности и анализа вкладов механизмов сверхпластической деформации вырубали на прессе вдоль направления прокатки с размерами рабочей части 14×6 мм². Испытания с постоянной скоростью деформации, определенной по испытаниям со ступенчатым

изменением скорости деформации и оптимальной для данного сплава, 0.01/с проводили при температуре 540 °C. Все испытания проводили на разрывной машине Walter Bay LFM-100 с программным управлением Dion-Pro. Вклад ЗГС оценивали по смещениям поперечных поверхностных маркерных линий нанесенных с большим шагом [1] и/или по поперечным смещениям продольных линий внутренних маркеров, учитывая разворот зерен. Вклад ВДС определен по продольному изменению расстояния поперечных поверхностных маркеров, учитывая разворот зерен. Вклад ВДС определен по продольному изменению расстояния поперечных поверхностных маркеров, учитывая разворот зерен. Вклад в пределах одного зерна до и после деформации. Значительный вклад в общее удлинение по данным авторов [2] вносят формирующиеся на поверхности диффузионные зоны. По результатам ряда исследований [3] такие зоны можно считать результатом действия диффузионной ползучести. Полосчатые зоны измеряли в виде доли на секущих вдоль направлении растяжения в области поверхностной маркерной сетки.

Ниже представлены снимки эволюции микроструктуры исследуемого сплава с поверхностными маркерами сетками.



Рис.1 Эволюция микроструктуры сплава с поверхностными маркерными сетками до и после деформации при температуре 540 °C и скорости деформации 0.01/с.

Оценены вклады механизмов сверхпластической деформации с увеличением степени деформации на 0.16, доля вклада ЗГС составляет 35%. Вклад ВДС также достаточно большой на небольших деформациях и составляет ≈40%, тогда как диффузионная составляющая при этой деформации минимальна извсех вкладов и не превышает 25%.

Образцы с внутренними маркерами подвергали деформации при тех же условиях (скорость деформации 0.01/с, температура 540 °C). Для определения изменения маркера использовали EDX-анализ, где можно четко определить расположение частиц кальция, и оксидирование для изучения изменения зеренной структуры. После деформации видны смещения маркеров, из-за микронного размера зерна маркеры разбегаются в плоскости, что хорошо заметно по EDX-анализу (рис.2), что говорит о существенном вкладе ЗГС.



Рис.2 Эволюция микроструктуры сплава с внутренними маркерами до и после деформации при температуре 540 °С и скорости деформации 0.01/с.

В сплаве AI-Mg-Fe-Ni-Mn-Cr-Zr определены вклады механизмов сверхпластической деформации по изменению внутренних и поверхностных маркеров, проанализирована сходимость полученных результатов с поверхностными маркерами. Можно сделать вывод, что поверхностные маркеры являются наиболее простым и информативным методом определения вкладов механизмов сверхпластической деформации. Значения вклада ЗГС на поверхности аналогично полученным значениям в объеме образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ № 17-79-20426.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ:

- 1. Portnoy V.K., Novikov I.I. Evaluation of grain boundary sliding contribution to the total strain during superplastic deformation // Scripta Materialia. 1998. Vol. 40, № 1. P. 39–43.
- 2. Sotoudeh K., Bate P.S. Diffusion creep and superplasticity in aluminium alloys // Acta Materialia. Acta Materialia Inc., 2010. Vol. 58, № 6. P. 1909–1920.
- 3. Новиков И.И., Портной В.К. Сверхпластичность сплавов с ультрамелким зерном.// М.:Металлургия, 1981. 168 с.