

РОССИЙСКАЯ АКАДЕМИЯ НАУК  
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
ФАНО России  
ОТДЕЛЕНИЕ ХИМИИ И НАУК О МАТЕРИАЛАХ РАН  
НАУЧНЫЙ СОВЕТ РАН ПО МАТЕРИАЛАМ И НАНОМАТЕРИАЛАМ  
ИНСТИТУТ МЕТАЛЛУРГИИ И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ ИМ. А.А. БАЙКОВА РАН  
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. М.В. ЛОМОНОСОВА

# VI ВСЕРОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО НАНОМАТЕРИАЛАМ

С ЭЛЕМЕНТАМИ НАУЧНОЙ ШКОЛЫ ДЛЯ МОЛОДЕЖИ



## СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

МОСКВА, 22–25 НОЯБРЯ 2016 Г.

[WWW.NANO.IMETRAN.RU](http://WWW.NANO.IMETRAN.RU)

# **VI Всероссийская конференция по наноматериалам**

**с элементами научной школы для молодежи**



## **СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ**

**22-25 ноября 2016 г.**

**Москва, ИМЕТ РАН**

УДК 539.2:621.3.049.77(063)

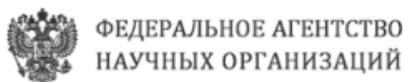
ББК 22.36+22.37+30.37я431

В 85

VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. Москва. 22-25 ноября 2016 г. / Сборник материалов. – М.: ИМЕТ РАН, 2016, 688 с.

ISBN 978-5-4465-1322-2

***Выражаем благодарность за финансовую  
и информационную поддержку:***



*Конференция поддержана РФФИ, гранты №16-03-20864 г и 16-33-10499 мол\_г*

*Материалы публикуются в авторской редакции.*

© ИМЕТ РАН, 2016

## **Организаторы конференции:**

Российская академия наук  
Министерство образования и науки РФ  
Отделение химии и наук о материалах РАН  
Научный Совет по наноматериалам при Президиуме РАН  
Институт металлургии и материаловедения  
им. А.А Байкова РАН  
Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова

## **Основная тематика конференции**

### **СЕКЦИЯ 1. Фундаментальные основы синтеза нанопорошков**

Координаторы: академик Ляхов Н.З.,  
член-корр. РАН Алымов М.И.

### **СЕКЦИЯ 2. Наноструктурные пленки и покрытия в конструкционных и функциональных материалах**

Координаторы: академик Иевлев В.М.,  
проф. Левашов Е.А.

### **СЕКЦИЯ 3. Объемные наноматериалы**

Координаторы: проф. Добаткин С.В.,  
проф. Глезер А.М.

### **СЕКЦИЯ 4. Нанокompозиты**

Координаторы: член-корр. РАН Карпов М.И.,  
член-корр. РАН Лукашин А.В.

### **СЕКЦИЯ 5. Инновационные применения нанотехнологий и развитие методов аттестации наноматериалов**

Координаторы: член-корр. РАН Гудилин Е.А.,  
член-корр. РАН Мелихов И.В.



## Организационный комитет

|                        |                                                      |
|------------------------|------------------------------------------------------|
| <b>Солнцев К.А.</b>    | - председатель, ИМЕТ РАН, г. Москва                  |
| <b>Ляхов Н.З.</b>      | - зам. председателя, ИХТТМ СО РАН,<br>г. Новосибирск |
| <b>Добаткин С.В.</b>   | - зам. председателя, ИМЕТ РАН, г. Москва             |
| <b>Алымов М.И.</b>     | - ИСМАН, г. Черноголовка                             |
| <b>Астахов М.В.</b>    | - МИСиС, г. Москва                                   |
| <b>Бурханов Г.С.</b>   | - ИМЕТ РАН, г. Москва                                |
| <b>Валиев Р.З.</b>     | - УГАТУ, г. Уфа                                      |
| <b>Глезер А.М.</b>     | - ЦНИИЧМ, г. Москва                                  |
| <b>Григорович К.В.</b> | - ИМЕТ РАН, г. Москва                                |
| <b>Ермаков А.Е.</b>    | - ИФМ Уро РАН, г. Екатеринбург                       |
| <b>Иванов В.В.</b>     | - МФТИ, г. Долгопрудный                              |
| <b>Иванов В.К.</b>     | - ИОНХ РАН, г. Москва                                |
| <b>Карпов М.И.</b>     | - ИФТТ РАН, г. Черноголовка                          |
| <b>Ковальчук М.В.</b>  | - НИЦ «Курчатовский институт», г. Москва             |
| <b>Колобов Ю.Р.</b>    | - БГУ, г. Белгород                                   |
| <b>Левашов Е.А.</b>    | - МИСиС, г. Москва                                   |
| <b>Панченко В. Я.</b>  | - РФФИ, г. Москва                                    |
| <b>Пархоменко Ю.Н.</b> | - ГИРЕДМЕТ, г. Москва                                |
| <b>Петрунин В.Ф.</b>   | - МИФИ, г. Москва                                    |
| <b>Псахье С.Г.</b>     | - ИФПМ, г. Томск                                     |
| <b>Ремпель А.А.</b>    | - ИХТТ Уро РАН, г. Екатеринбург                      |
| <b>Стриханов М.Н.</b>  | - МИФИ, г. Москва                                    |
| <b>Устинов В.В.</b>    | - ИФМ Уро РАН, г. Екатеринбург                       |
| <b>Цветков Ю.В.</b>    | - ИМЕТ РАН, г. Москва                                |
| <b>Шмаков А.А.</b>     | - МИФИ, г. Москва                                    |

## **Программный комитет**

|                        |                                          |
|------------------------|------------------------------------------|
| <b>Иевлев В.М.</b>     | - председатель, МГУ, г. Москва           |
| <b>Бужник В.М.</b>     | - зам. председателя, ВИАМ, г. Москва     |
| <b>Баринов С.М.</b>    | - зам. председателя, ИМЕТ РАН, г. Москва |
| <b>Бойнович Л.Б.</b>   | - ИФХЭ РАН, г. Москва                    |
| <b>Гудилин Е.А.</b>    | - МГУ, г. Москва                         |
| <b>Кожевников В.Л.</b> | - ИХТТ УрО РАН, г. Екатеринбург          |
| <b>Костиков В.И.</b>   | - МИСиС, г. Москва                       |
| <b>Кузнецов Н.Т.</b>   | - ИОНХ РАН, г. Москва                    |
| <b>Леонтьев Л.И.</b>   | - Президиум РАН, г. Москва               |
| <b>Лукашин А.В.</b>    | - МГУ, г. Москва                         |
| <b>Лунин В.В.</b>      | - МГУ, г. Москва                         |
| <b>Мелихов И.В.</b>    | - МГУ, г. Москва                         |
| <b>Мясоедов Б.Ф.</b>   | - Президиум РАН, г. Москва               |
| <b>Панин В.Е.</b>      | - ИФПМ СО РАН, г. Томск                  |
| <b>Пастухов Э.А.</b>   | - ИМЕТ УрО РАН, г. Екатеринбург          |
| <b>Рыбин В.В.</b>      | - СПбГПУ, г. Санкт-Петербург             |
| <b>Счастливец В.М.</b> | - ИФМ УрО РАН, г. Екатеринбург           |
| <b>Хохлов А.Р.</b>     | - МГУ, г. Москва                         |
| <b>Цивадзе А.Ю.</b>    | - ОХНМ РАН, г. Москва                    |
| <b>Чарушин В.Н.</b>    | - ИОС УрО РАН, г. Екатеринбург           |
| <b>Шабанов В.Ф.</b>    | - ИФ СО РАН, г. Красноярск               |
| <b>Шевченко В.Я.</b>   | - ИХС РАН, г. Санкт-Петербург            |
| <b>Юртов Е.В.</b>      | - РХТУ, г. Москва                        |

### **Консультативный комитет**

|                          |                                          |
|--------------------------|------------------------------------------|
| <b>Каблов Е.Н.</b>       | - председатель, ВИАМ, г. Москва          |
| <b>Алдошин С.М.</b>      | - зам. председателя, ИПХФ РАН, г. Москва |
| <b>Дианов Е.М.</b>       | - зам. председателя, НЦВО РАН, г. Москва |
| <b>Алешин Н.П.</b>       | - МВТУ, г. Москва                        |
| <b>Алфимов М.В.</b>      | - ЦФ РАН, г. Москва                      |
| <b>Баннх О.А.</b>        | - ИМЕТ РАН, г. Москва                    |
| <b>Болдырев В.В.</b>     | - ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск           |
| <b>Золотов Ю.А.</b>      | - МГУ, г. Москва                         |
| <b>Осико В.В.</b>        | - НЦ ЛМТ ИОФ РАН, г. Москва              |
| <b>Пармон В.Н.</b>       | - ИК СО РАН, г. Новосибирск              |
| <b>Сергиенко В.И.</b>    | - Президиум ДВО РАН, г. Владивосток      |
| <b>Тартаковский В.А.</b> | - ИОХ РАН, г. Москва                     |
| <b>Новоторцев В.М.</b>   | - ИОНХ РАН, г. Москва                    |
| <b>Шудегов В.Е.</b>      | - Гос. Дума ФС РФ, г. Москва             |

### **Исполнительный комитет**

|                         |                                         |
|-------------------------|-----------------------------------------|
| <b>Добаткин С.В.</b>    | - председатель, ИМЕТ РАН, г. Москва     |
| <b>Рыбальченко О.В.</b> | - ученый секретарь, ИМЕТ РАН, г. Москва |
| <b>Просвирнин Д.В.</b>  | - ИМЕТ РАН, г. Москва                   |
| <b>Шаньгина Д.В.</b>    | - ИМЕТ РАН, г. Москва                   |
| <b>Страумал П.Б.</b>    | - ИМЕТ РАН, г. Москва                   |
| <b>Лукиянова Е.А.</b>   | - ИМЕТ РАН, г. Москва                   |
| <b>Мартыненко Н.С.</b>  | - НИТУ «МИСиС», г.Москва                |

---

# *ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ*

---

## **МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ TiC, TaC, HfC ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО РАДИАЦИОННОГО СПЕКАНИЯ**

Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск  
lyakhov@solid.nsc.ru*

Карбиды переходных металлов, обладающие, наряду с высокими температурами плавления и большой твердостью, антикоррозионными свойствами и рядом важных электрофизических характеристик, находят широкое применение в различных отраслях современной техники. В промышленности их получают преимущественно из простых веществ, а также восстанавливают оксиды металлов углеродом в вакууме либо в среде восстановительного газа, что приводит к загрязнению окружающей среды и невысокой производительности.

Механохимический синтез – один из наиболее экологически безопасных методов, позволяющих получать ультра- и даже нанодисперсные материалы. Высокие тепловые эффекты образования карбидов ( $Ti + C \rightarrow TiC$ ,  $\Delta_f H^\circ_{298}(TiC) = -209$  кДж;  $Ta + C \rightarrow TaC$ ,  $\Delta_f H^\circ_{298}(TaC) = -145$  кДж;  $Hf + C \rightarrow HfC$ ,  $\Delta_f H^\circ_{298}(HfC) = -227$  кДж) позволяют получать карбиды с применением механостимулированных реакций (МСР).

Порошки исходных компонентов, согласно данным электронной микроскопии, имеют большой разброс по размерам (0.2 – 50 мкм для Ti, от десятков до сотен мкм для Hf и десятки мкм для Ta). Агломераты сажи состоят из частиц преимущественно сферической формы с размерами  $\leq 0.2$  мкм.

Рентгенофазовые исследования механохимического взаимодействия в системе Ti – C показали, что при механической активации (МА) в течение 2 мин происходит формирование композита Ti/C и плавление титана с одновременной кристаллизацией TiC из расплава. Формирование TiC заканчивается к 4 мин МА. Дальнейшее механохимическое воздействие ведет только к измельчению образующихся кристаллитов карбида титана до ~50 нм.

На дифрактограммах системы Ta – C (МА 4 мин) регистрируются рефлексы карбида тантала и непрореагировавшего тантала. Монофазный TaC с размерами частиц ~100 нм образуется при МА в течение 8 мин. Механохимическое взаимодействие носит твердофазный характер вследствие более высокой температуры плавления тантала ( $T_{пл} \sim 3290$  K) по сравнению с адиабатической температурой реакции  $Ta + C$  (~2930 K).

Поскольку температура плавления Hf (~2500 K) ниже адиабатической температуры реакции  $Hf + C$  (~3900 K), а энтальпия



образования HfC достаточно высока, можно предположить, что, как и в случае с Ti, механохимическое взаимодействие в системе Hf – C происходит с участием жидкого гафния, однако для завершения реакции требуется большее время. По данным РФА активация в течение 2 мин приводит к образованию композита Hf/C, дальнейшая МА (до 4 мин) приводит к формированию смеси HfC и непрореагировавшего Hf. Завершение механохимической реакции – образование чистого карбида гафния (размер частиц порядка 100 нм) – происходит при МА 8 мин.

На образцах механокомпозита Hf/C (МА 10 с) проведены исследования возможности образования и плавления карбида гафния под пучком электронов. Небольшой участок поверхности образца (~1-3 мм<sup>2</sup>), на котором фокусируется пучок электронов, быстро нагревается до температур в 4000-5000 К. Зона взаимодействия пучка электронов с облучаемым участком образца представляет собой плавленый карбид гафния с большим количеством каверн. Остальная поверхность образца достаточно однородная и состоит из кристаллитов HfC размером 10-20 мкм.

Объединяя радиационные и аддитивные технологии, можно создавать детали сложной формы из плавленных высокотемпературных карбидов.

*Работа выполнена в рамках Программы РАН № 14.*

## **ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Алымов М.И.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка*

*alymov@imet.ac.ru, alymov@ism.ac.ru*

Проблемы создания новых материалов с заданными свойствами могут быть успешно решены методами порошковой металлургии. К настоящему времени разработаны различные методы синтеза и консолидации порошков. Производство и широкое применение металлических нанопорошков сдерживается их высокой пирофорностью. Недавно был разработан эффективный способ подавления пирофорности металлических порошков контролируемой пассивацией [1]. Предложенный способ позволяет снизить продолжительность пассивации на порядок.

В последние годы интенсивно развиваются новые технологии консолидации материалов: с применением электромагнитных полей [2], высокотемпературная газовая экструзия [3], экструзия в условиях

самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [4], методы, сочетающие самораспространяющийся высокотемпературный синтез и прессование горячего продукта с использованием дополнительного источника тепла в виде химической печи [5], ударно-волновые способы консолидации [6].

Принципиальной особенностью процесса СВС-экструзии материалов на основе МАХ-фаз является сочетание синтеза и формования изделий в одном технологическом цикле в одной установке. Перспективность этого направления заключается в возможности получения длинномерных компактных изделий различного функционального назначения. Варьирование исходного состава и технологических параметров СВС-экструзии позволяет управлять фазовым составом и структурой синтезированного материала.

Методом СВС-компактирования получены композиты, содержащие  $TiB_2$  в качестве дисперсной фазы и  $B_4C$  - в качестве керамической связи. Для получения композитов с минимальной остаточной пористостью необходимо использовать дополнительный источник тепла в виде химической печи, обладающей высокой мощностью тепловыделения, соизмеримой со скоростью реакции экзотермического синтеза.

1. M.I. Alymov, N.M. Rubtsov, B.S. Seplyarskii, V.A. Zelensky, A.B. Ankudinov. Temporal characteristics of ignition and combustion of iron nanopowders in air. *Mendeleeev Commun.*, 2016, 26, 452-454.
2. А.С. Рогачев, К.В. Кусков, Д.О. Московских, А.А. Усенко, А.О. Орлов, Н.Ф. Шкодич, М.И. Алымов, А.С. Мукасян. Влияние механического активирования на тепло- и электропроводность спеченных порошков Cu, Cr и композита Cu/Cr. Доклады Академии наук, 2016, том 468, № 5, с. 508–511.
3. Ваганов В.Е., Алымов М.И., Аборкин А.В., 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.
4. А.М. Столин, П.М. Бажин, М.И. Алымов. Исследование деформирования продуктов СВС в условиях горения. *Неорганические материалы*. 2016. Т. 52. № 6. С. 672- 678.
5. В.А. Щербаков, А.Н. Грядунов, М.И. Алымов, Н.В. Сачкова. СВС-компактирование композита  $B_4C-TiB_2$ . Письма о материалах. 2016. В печати.
6. Первухин Л.Б., Алымов М.И., Сайков И.В., Капустин Р.Д., Первухина О.Л., Петров Е.В. Компактирование взрывом керамических порошков. Письма о материалах, 2015. Том 5 (Выпуск 1). С. 57-60.

## МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ПЛАЗМОННЫХ СТРУКТУР

Гудилин Е.А., Семенова А.А., Веселова И.А., Еремина О.Е.,

Браже Н.А., Максимов Г.В.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*goodilin@yandex.ru*

В докладе рассмотрены основные методы получения морфологически сложных структур в составе новых типов активных элементов индикаторных систем для спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния, в том числе планарных, сэндвичевых, на основе полифункциональных коллоидосом. Обсуждаются физико - химические особенности, принципы и экспериментальные решения в области процессов самосборки, а также морфологические и функциональные характеристики материалов, полученных методами мягкой химии, пиролизом аэрозолей, темплатным синтезом. В соответствии с этим проведен синтез и анализ наноструктурированных материалов в системах Ag - SiO<sub>2</sub>, Ag - Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> для магнитной сепарации биологических объектов, совмещенной с ГКР, Ag - оксид графена, разработаны эффективные приемы химической модификации поверхности биосовместимых коллоидосом на основе SiO<sub>2</sub>, предложен новый эффективный и доступный способ получения ГКР – активных материалов за счет распределения компонентов нанокомпозигов в тонком слое ксерогеля на основе биосовместимых полимеров, концентрирующих молекулярные аналиты. В докладе обсуждаются преимущества, ограничения и практические применения полученных наноструктурированных материалов в области экологии, медицины, фармацевтики.

*Работа поддержана Российским Фондом Фундаментальных Исследований (грант 14-13-00871).*

**ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ  
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ  
РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ  
СПОСОБОМ**

Леонтьев Л.И., Костылев В.А., Лисин В.Л., Старостин С.П., Петрова С.А.

*Президиум РАН, Москва, leo@presidium.ras.ru*

*ООО «Технологии тантала», Верхняя Пышма, npp-nauka@yandex.ru*

*Институт металлургии УрО РАН, Екатеринбург, lis@imet.mplik.ru*

*ОАО «Электонд», Саранск, spstarostin@mail.ru*

В последние годы широкое развитие получили работы в области создания качественно новых функциональных материалов на основе наноразмерных и ультрадисперсных порошков металлов. Институтом металлургии УрО РАН совместно с ООО «Технологии тантала» были разработаны электрохимические технологии производства металлического порошка тантала из пентахлорида тантала и металлического тантала и получения нанокристаллических бездефектных порошков тантала конденсаторного типа. Создано опытно-промышленное оборудование и отработана технология с выпуском опытной партии продукции – агломерированного наноразмерного порошка тантала для производства электролитических конденсаторов. Из полученного порошка совместно с потенциальным потребителем – ОАО «Электонд», были изготовлены и опробованы опытные партии образцов конденсаторов. Технические характеристики изготовленных конденсаторов соответствовали или превышали уровень зарубежных аналогов.

Дальнейшие исследования показали, что по разработанной технологии электрохимического получения металлических порошков, можно производить практически любые металлические порошки различной крупности – от 10 нм до 100 мкм с содержанием основного компонента до 99,99%. Были получены опытные партии порошков железа, кобальта, никеля, хрома, титана, молибдена, вольфрама.

Развитие и совершенствование технологии получения металлических порошков электрохимическим способом позволило получать сложные металлические порошковые смеси заданного брутто состава путем электролиза сплава искомого состава.

Еще одним направлением исследований стало производство новых функциональных материалов, используемых для изготовления изделий по аддитивным технологиям. Одной из ключевых проблем активного внедрения аддитивных технологий в отечественную промышленность является расширение номенклатуры отечественных металлических порошков, пригодных для лазерного сплавления. В частности, создание порошковых композиционных материалов функционального назначения,

содержащих карбиды, бориды и силициды металлов, которые предполагается использовать для изготовления режущего инструмента; создания изделий методом лазерного прототипирования; нанесения в качестве защитных износ- и жаростойких покрытий различными методами (лазерная наплавка, плазменное напыление). Для этого была разработана новая промышленно ориентированная бестоковая технология синтеза высокочистых ультрадисперсных и нанокристаллических порошков карбидов, боридов и силицидов металлов в ионных расплавах, а также технология агломерации композиционных порошков различного состава.

Кроме того, был разработан электрохимический способ плакирования частиц карбидов тугоплавких металлов одним или несколькими слоями металла, что позволяет решить проблему смачиваемости карбидов определенными металлами или сплавами и создания связки, способной релаксировать напряжения, передавать нагрузку на карбидные частицы и обеспечивать торможение в развитии трещин при разрушении карбидов. Полученные композиционные порошки, содержащие карбиды тугоплавких металлов, были опробованы в технологии лазерной наплавки для получения износостойких покрытий. Проведенные ООО НТО «ИРЭ-Полус» испытания показали, что порошки соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к порошкам для лазерной наплавки, и могут быть использованы для повышения износостойкости покрытий.

## **ЛОКАЛЬНАЯ ПЛАСТИЧНОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С КЛАСТЕРНОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ СТРУКТУРЫ**

Иевлев В.М.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж*

*rnilete@mail.ru*

Предпосылки к рассмотрению природы локальной пластичности:

1. *в гидроксипатите (ГА)*

1.1 Большая доля необратимой компоненты деформации

1.2. Отличная от материалов с дислокационным механизмом пластической деформации зависимость твердости от структурного состояния

1.3. Малая вероятность образования дислокаций деформационного происхождения в объеме зерен, обусловленная сложным составом, большой длиной векторов полной трансляции, равной параметрам решетки ( $a = 0.94$  нм,  $c = 0.68$  нм), большой энергией дислокаций (не менее чем на

порядок превышающей энергию дислокаций в металлах (Ti)), большим размером ядра дислокаций (для краевой до 19, для винтовой до 90 размеров элементарной ячейки [Arends J. et al / Caries Res 1977; 11: 186-188])

1.4. Периодическая дислокационная структура большеугловых границ зерен, отсутствие дислокаций деформационного происхождения в объеме зерен

1.5. Уменьшение размера зерен и изменение фазового состава в зоне действия индентора при наноиндентировании нанокристаллических покрытий ГА

1.6. Наблюдаемые структурные превращения в компактной керамике ГА в условиях всестороннего обжатия (6 ГПа)

2. *в аморфных металлических сплавах (АС)*

2.1 Результаты моделирования (молекулярная динамика) структуры АС

2.2. Совокупность внешних проявлений пластичности АС: «прерывистое течение», уменьшение твердости с увеличением скорости деформации, микропластичность при растяжении.

2.3. Корреляция парной функции распределения атомов – экспериментальной и рассчитанной для совокупности соответствующих структурных единиц ожидаемых интерметаллидов систем Al-Ni-Nd и Al-Ni-La.

3. *Характер наноиндентирования силикатного стекла.*

## **ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ С ПОВЫШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ИННОВАЦИОННЫХ ПРИМЕНЕНИЙ**

Валиев Р.З.

*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа  
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
ruslan.valiev@ugatu.su*

Многочисленные исследования последних лет свидетельствуют, что наноструктурирование металлов и сплавов методами интенсивной пластической деформации (ИПД) открывает возможность значительного повышения их механических и функциональных свойств [1-2]. При этом свойства полученных наноматериалов определяются не только формированием ультрамелких зерен, но и структурой их границ. В докладе представлены результаты исследований и обсуждения принципов зернограницной инженерии объемных наноматериалов, связанной с созданием различных границ зерен (малоугловых и высокоугловых, специальных и общего типа, равновесных и неравновесных, а также с

присутствием зернограницных сегрегаций и выделений) в ультрамелкозернистых металлах. Показано, что формирование разных типов границ зерен при различных режимах и маршрутах ИПД обработки значительно влияет на механические свойства металлов и сплавов, особенно, на хрупкость и пластичность, усталость и сверхпластичность. Особый интерес представляет использование зернограницной инженерии для создания наноматериалов с так называемыми многофункциональными свойствами [3-4], сочетающими высокие механические и функциональные свойства (коррозионная и радиационная стойкость, электропроводность и т.д.). Обсуждаются физическая природа и применения многофункциональных наноматериалов в инновационных разработках, направленных на их использование в медицине и технике.

- [1] В.М. Сегал, С.В. Добаткин, Р.З. Валиев (ред.) Равноканальное угловое прессование металлических материалов: достижения и направления развития. Тематический выпуск. Металлы. Известия РАН, 2004, №№ 1-2.
- [2] Р.З. Валиев, И.В. Александров, Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – Академкнига, Москва, 2007
- [3] R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, Bulk Nanostructured Materials: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2014
- [4] R.Z. Valiev, Y. Estrin, Z. Horita, T.G. Langdon, M.J. Zehetbauer, Y.T. Zhu, Fundamentals of superior properties in bulk nanoSPD materials, Materials Research Letters, Vol. 4, No. 1 (2016) pp. 1-21

## **ФОРМИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ НАНОДОМЕННЫХ СТРУКТУР В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ПРИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СИЛЬНОНЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ**

Шур В.Я.

*Уральский федеральный университет, Уральский ЦКП «Современные нанотехнологии», Екатеринбург  
e-mail: vladimir.shur@urfu.ru*

В работе представлены новейшие результаты исследований эффектов самоорганизации при формировании нанодоменных структур в одноосных сегнетоэлектриках в сильнонеравновесных условиях переключения, обусловленных полностью неэффективным экранированием деполяризующих полей [1-3]. Впервые изучено формирование доменной структуры в пироэлектрическом поле. Обнаружена потеря устойчивости формы доменных стенок при многократном импульсном нагреве и самоорганизованное формирование нанодоменных ансамблей после нагрева выше температуры перехода.

Показано, что структуры, образующиеся при переключении с помощью зонда сканирующего зондового микроскопа, демонстрируют перемежаемость, квазипериодичность и хаос [1]. Особенности кинетики доменов отнесены за счет сильнонеравновесных условий переключения [2].

Исследовались одноосные сегнетоэлектрические кристаллы семейства ниобата лития  $\text{LiNbO}_3$  (LN) и танталата лития  $\text{LiTaO}_3$  (LT), и релаксорного сегнетоэлектрика ниобата бария-стронция  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$  (SBN). LN и LT являются наиболее широко используемыми нелинейно-оптическими кристаллами и самыми популярными объектами для развития методов микро- и нанодоменной инженерии. Применялись взаимодополняющие методы визуализации доменной структуры: оптическая микроскопия, микроскопия пьезоэлектрического отклика и конфокальная микроскопия комбинационного рассеяния, и сканирующая электронная микроскопия. Кинетика доменов при переключении поляризации рассматривалась как пример фазового перехода первого рода, движущей силой которого является локальное значение электрического поля [1]. Показано, что неполное экранирование приводит к замедлению бокового роста и образованию изолированных нанодоменов. Проводилось переключение пирозлектрическим полем при охлаждении после импульсного нагрева излучением инфракрасного лазера. Эффективность внешнего экранирования уменьшали нанесением фоторезиста на полярную поверхность и модифицированием поверхности протонным обменом и ионной имплантацией. Экспериментально и компьютерным моделированием показано, что уменьшение эффективности экранирования приводит к переходу от роста доменов в форме многоугольников к росту квазирегулярных ансамблей изолированных нанодоменов. Впервые выявлено формирования ансамблей нанодоменных лучей при самопроизвольном обратном переключении и многократном импульсном облучении LT, а также при переключении SBN в однородном поле. Формирование дендритных самоподобных микро и нанодоменных структур обнаружено в стехиометрическом LN при повышенных температурах.

Полученные результаты позволили качественно изменить представления о кинетике доменной структуры в сегнетоэлектриках и способствовать созданию стабильных микронных и субмикронных доменных структур для нелинейно-оптических устройств [3].

*Работа выполнена с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ при поддержке Российского научного фонда (грант 14-12-00826).*



1. V.Ya. Shur, Kinetics of ferroelectric domains: application of general approach to  $\text{LiNbO}_3$  and  $\text{LiTaO}_3$  // *Journal of Materials Science*, 41, 1, 199–210 (2006).
2. A.V. Ievlev, S. Jesse, A.N. Morozovska, E. Strelcov, E.A. Eliseev, Y.V. Pershin, A. Kumar, V.Ya. Shur, and S.V. Kalinin, Intermittency, quaziperiodicity, and chaos during scanning probe microscopy tip-induced ferroelectric domain switching, *Nature Physics*, 10, 59-66 (2014).
3. V.Ya. Shur, A.R. Akhmatkhanov, and I.S. Baturin, Micro- and nano-domain engineering in lithium niobate, *Applied Physics Review*, 2, 040604-1-22 (2015).

## ПРЕЦИЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Елисеев А.А., Лукашин А.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва  
alex@fnm.msu.ru

Рассмотрен процесс формирования, атомная структура и электронное строение нанокмполитов 1D кристалл@ОСНТ, формируемых заполнением внутренних каналов одностенных углеродных нанотрубок одномерными кристаллами галогенидов и халькогенидов металлов. Проведен анализ влияния атомного строения и химической природы внедряемых соединений на электронную структуру одностенных углеродных нанотрубок. Проиллюстрировано отклонение электронной структуры  $X@ОСНТ$  от модели жестких зон, обусловленное химическим связыванием внедренного нанокристалла и ОСНТ и реализуемое путем формирования обобществленных локализованных электронных состояний между  $d$ -орбиталями металла и  $2p_z$ -орбиталями углерода. Рассмотрены эффекты диаметра ОСНТ и размерности графенового листа на электронное строение и возможность возникновения химической связи между стенками ОСНТ и нанокристаллом “гостя”. Представлены результаты по возможности формирования квази-свободных одномерных нанокристаллов.

В рамках работы разработаны методы прецизионного контроля локальной электронной структуры и транспортных свойств углеродных нанотрубок с помощью контролируемой интеркаляции (методами капиллярной конденсации паров, капиллярной внедрения жидких сред и непосредственно проведения химических реакций в каналах ОСНТ) и деинтеркаляции (с использованием облучения фокусированным

электронным пучком) различных неорганических соединений во внутренние каналы ОСНТ диаметром 1.2-1.6 нм. Разработанные методы использованы для формирования прототипов диодов и полевых транзисторов на основе интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок. Предлагаемый подход основан на создании перехода металл-полупроводник (или р-п перехода) в пределах одиночной нанотрубки с использованием локального изменения электронной структуры ОСНТ путем внедрения во внутренний канал нанотрубки вещества, энергия Ферми которого лежит заметно выше или ниже уровня Ферми  $\pi$ -сопряженной системы орбиталей углеродной НТ. При этом контролируемая интеркаляция и деинтеркаляция кристаллического вещества в каналы ОСНТ позволяет сформировать частичное заполнение канала, и образовать, таким образом, переход в пределах единичной ОСНТ. В рамках работы проведены исследования, направленные на экспериментальное и теоретическое изучение распределения электронной плотности при внедрении нанокристаллов различных соединений во внутренний канал нанотрубки, определение типов взаимодействия между интеркалированным веществом и каркасом ОСНТ, изучение стабильности кристаллов при различных воздействиях (температурном; воздействии электронным пучком) и возможности создания простейших элементов наноэлектроники (диода и транзистора) на основе интеркалированных одностенных углеродных нанотрубок.

На основании анализа широкого спектра нанокомпозитов  $X@OCHT$  показано, что изменение электронной структуры ОСНТ при внедрении во внутренний канал определяется степенью перекрытия  $C2p_z$ -орбиталей и зависит от частичного заряда на нанокристалле. На основании установленных закономерностей показана возможность контролируемого допирования ОСНТ путем внедрения различных неорганических соединений и создания электронных устройств на основе композитов.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант 14-13-00747).*

## СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОД

Ситников А.В., Калинин Ю.Е., Алешников А.А., Рыжкова Г.С.

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж*  
sitnikov04@mail.ru

Пленки углеродосодержащих гетерогенных систем были получены ионно-лучевым распылением составной мишени на ситалловые подложки. Синтезированы композиты  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x(\text{C})_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x(\text{C})_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x(\text{C})_{100-x}$ ,  $(\text{Ni})_x(\text{C})_{100-x}$ ,  $(\text{Co})_x(\text{C})_{100-x}$  в широком диапазоне концентраций металлической фазы.

Методами просвечивающей электронной микроскопии, дифракции быстрых электронов и рентгеновской дифракции исследованы структура и фазовый состав композитов и установлено, что в композитах  $\text{Co}_x\text{C}_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x\text{C}_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x\text{C}_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x\text{C}_{100-x}$  имеется фаза с относительно более высокой способностью к пропусканию электронов и характеристическим размером 4-5 нм. Среднее межатомное расстояние в фазе с относительно более высокой способностью к пропусканию электронов в композитах  $\text{Co}_x\text{C}_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x\text{C}_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x\text{C}_{100-x}$  составляет 2,8 Å и отличается от подобной фазы в композите  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x\text{C}_{100-x}$ . На микрофотографиях ПЭМ фаза с относительно более светлым контрастом имеет вид прослоек с одинаковой толщиной. Относительная площадь, занятая фазой с относительно более высокой способностью к пропусканию электронов в композитах  $\text{Co}_x\text{C}_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x\text{C}_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x\text{C}_{100-x}$  уменьшается с уменьшением концентрации углерода и присутствием элементов образующих карбиды (Nb, Ta, Zr). Анализ контраста на темнопольном и светлопольном ПЭМ-изображении в пленках композита  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x\text{C}_{100-x}$  выявил наличие металлических гранул размером 1-2 нм, сгруппированные в областях размером 4-5 нм.

Обнаружены различия скоростей изменения зависимости  $R/R_p(\text{Xпп-X})$  для исследуемых композитов, что свидетельствует о различном составе высокоомных прослоек между металлическими гранулами. Наличие элементов в составе композита (Nb, Ta, Zr, B), склонных к образованию карбидов увеличивает скорость изменения зависимости  $R/R_p(\text{Xпп-X})$ .

Выявлено, что в композитах  $\text{Ni}_x\text{C}_{100-x}$ ,  $\text{Co}_x\text{C}_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x\text{C}_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x\text{C}_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x\text{C}_{100-x}$  перколяционный переход наблюдается при более высоких концентрациях металлической фазы 70, 62 59, 55, 62 ат. %, соответственно, по сравнению с композитами металл-оксид.

Исследование процессов перемангничивания композитов  $\text{Co}_x\text{C}_{100-x}$ ,  $\text{Ni}_x\text{C}_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x\text{C}_{100-x}$ ,  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x\text{C}_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{41}\text{Fe}_{39}\text{B}_{20})_x\text{C}_{100-x}$  позволило установить, что все исследуемые гетерогенные системы, при концентрации металлической фазы, превышающей порог перколяции, являются ферромагнетиками. В композитах  $(\text{Co}_{84}\text{Nb}_{14}\text{Ta}_2)_x\text{C}_{100-x}$  при  $67 < x < 72$

ат. %,  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x\text{C}_{100-x}$  при  $65 < x < 70$  ат. % обнаружена перпендикулярная составляющая намагниченности, это обусловлено анизотропным расположением магнитных наночастиц. Композиты  $\text{Co}_x\text{C}_{100-x}$  при  $62 < x < 69$  ат. %,  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x\text{C}_{100-x}$  при  $56 < x < 63$  ат. % и  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x\text{C}_{100-x}$  при  $65 < x < 70$  ат. % после отжига при температуре  $300^\circ\text{C}$  в течение 30 минут имеют коэрцитивную силу менее 5 Э, поле намагничивания образца до насыщения менее 10 Э и вектор намагниченности ориентированный в плоскости плёнки. Значение коэрцитивной силы в пленках композита  $\text{Ni}_x\text{C}_{100-x}$  при  $78 < x < 88$  ат. % достигает величины 50 Э, что может быть связано с формированием микронеоднородностей порядка толщины доменной стенки или маленьким значением поля анизотропии частиц никеля. В композитах  $(\text{Co}_{45}\text{Fe}_{45}\text{Zr}_{10})_x\text{C}_{100-x}$ ,  $\text{Co}_x\text{C}_{100-x}$  и  $(\text{Co}_{40}\text{Fe}_{40}\text{B}_{20})_x\text{C}_{100-x}$  с концентрацией металлической фазы превышающей порог перколяции тридцатиминутный отжиг при температуре  $300^\circ\text{C}$  позволяет достичь высоких значений комплексной магнитной проницаемости на частоте 50 МГц.

Предложена феноменологическая модель формирования трехфазной гетерогенной структуры композитов металл-углерод в процессе синтеза пленки основанная на предположении о зарождении гомогенных зародышей соответствующих составу потока частиц поступающих на подложку, протекании диффузии углерода под действием градиента температуры и твердофазном разделении пересыщенного раствора углерода в металле на наногранулы металла и углеродосодержащую фазу.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-42-360483 p\_a*

---

## ***СЕКЦИЯ 1***

### ***Фундаментальные основы синтеза нанопорошков***

---

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Приглашенный доклад

### КОНЦЕПЦИИ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ В ПЛАЗМЕ ВЧ РАЗРЯДА

Чурилов Г.Н.

*Красноярский научный центр СО РАН, Красноярск  
Сибирский федеральный университет, Красноярск*

Еще в прошлом столетии плазменные методы получения порошков были хорошо развиты и являлись основными физическими методами диспергирования различных материалов в ультра - дисперсном (нанодисперсном) диапазоне размеров, 1-100нм. Общий вид блок схемы для разработанных нами установок синтеза наноструктур приведен на рис.1.

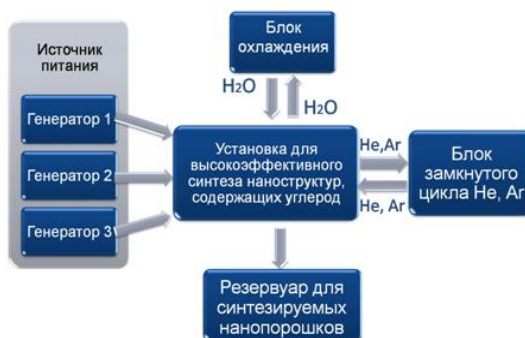


Рис. 1 Блок схема установок, для синтеза наноструктур.

При синтезе порошков на основе углерода применяется дуговой разряд с графитовыми электродами. Изменяя величину тока дуги, частоту или давление в камере, мы изменяем распределение температуры и электронной концентрации вдоль радиуса, рис.2. Это позволяет управлять синтезом наноструктурированных частиц образующихся порошков.

Формирование молекулы фуллерена, при закалке кластера углерода, можно наблюдать на рис.3, демонстрирующей квантовохимические расчеты этого процесса, в соответствии с моделью *shrinking hot giant* [1]. Теоретические расчеты были подтверждены нами экспериментально, при анализе состава фуллеренов полученных при разных давлениях в соответствии с рис.2 [2].

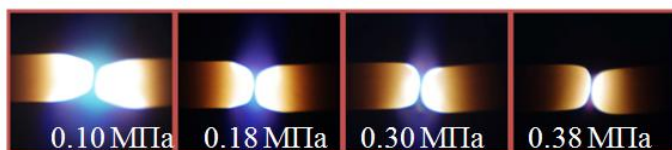


Рис. 2 Влияние давления гелия в камере на параметры плазмы.

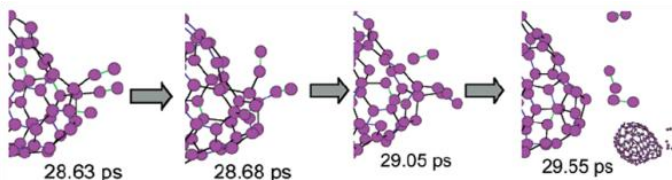


Рис. 3 Формирование фуллеренов в соответствии модели *shrinking hot giant*.



Рис.4 Одноструйный  
плазмотрон



Рис.5 Двухструйный  
плазмотрон

Применение ВЧ дугового разряда с холодными электродами, (рис.4) позволило получить частицы, углеродная оболочка - ядро 3d металл и частицы магния, имеющие пористую структуру. Гидрирование таких частиц занимает лишь 3-5 минут, сорбционная емкость по водороду составляет более 7вес.%, что близко к теоретическому пределу. Осуществляя ввод порошков технических и нанод алмазов в вершину плазменного конуса двухструйного плазмотрона (рис.5), нам удалось получить частицы со структурой ядро – нано или микро алмаз, оболочка-металл (Cu или Ni) [3].

Таким образом, управляя скоростью нагрева, охлаждения, и временем термического воздействия мы управляем процессом синтеза.

*Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (русско-японский совместный проект, Соглашение № 14.613.21.0010, ID RFMEFI61314X0010).*

### **Литература:**

1. Irle S, Zheng G, Wang Z, Morokuma K. The C60 formation puzzle “Solved”: QM/MD simulations reveal the shrinking hot giant road of the dynamic fullerene self-assembly mechanism.// J Phys Chem B 2006;110:14531-45.
2. G.N. Churilov, W. Kratschmer, I.V. Osipova, G.A. Glushenko, N.G. Vnukova, A.L. Kolonenko, A.I. Dudnik Synthesis of fullerenes in a high-frequency arc plasma under elevated helium pressure // Carbon, 2013, V.62, P.389-392..
3. Churilov G.N., Osipova I.V., Vnukova N.G., Glushenko G.A., Petrakovskaya E.A., Kolonenko A.L., Chiganov A.S., Tomashevich Ye.V., Zhizhaev A.M. Processing of detonation diamonds with metal-containing high-frequency arc plasma and their properties // Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures, 2012, V.20, №4-7, P.611-615.

### *Приглашенный доклад*

#### **ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ДИБОРИДА МАГНИЯ В РЕЖИМЕ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВА**

Потанин А.Ю.<sup>1</sup>, Ковалев Д.Ю.<sup>2</sup>, Погожев Ю.С.<sup>1</sup>, Левашов Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС», Научно-учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН, Москва

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка  
[a.potantin@inbox.ru](mailto:a.potantin@inbox.ru)

Наноструктурированная керамика на основе диборида магния  $MgB_2$ , обладающая эффектом сверхпроводимости, является перспективной для использования в криоэлектронных устройствах при температуре жидкого водорода и неона, в частности для создания электромоторов, крионасосов, транспорта на магнитной подвеске, магнитных подшипников, ограничителей тока, сильных магнитных полей и т.п. Отсутствие фазовых переходов в данном материале, малый удельный вес, относительно низкая стоимость, простота производства по сравнению с металлооксидной керамикой и прочностные характеристики позволяют использовать его в целом ряде технических решений.

Разработка эффективной технологии производства керамики на основе  $MgB_2$  является актуальной задачей. Одной из таких технологий



является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), который позволяет получать различные соединения без высоких энергетических затрат, является производительным и обеспечивает химическую чистоту конечных продуктов.

Методом времяразрешающей дифракции исследована динамика фазообразования диборида магния при самораспространяющемся высокотемпературном синтезе в режиме теплового взрыва. Показано, что фаза  $MgB_2$  появляется без образования промежуточных соединений. Существенным фактором, влияющим на кинетику образования  $MgB_2$ , является наличие примесного кислорода. При скорости нагрева шихтовой смеси 150–200 град/мин оксидная пленка на поверхности частиц магния не успевает образоваться, в результате чего реакция  $Mg + 2B = MgB_2$  протекает по механизму реакционной диффузии сразу после расплавления магния. Продукты синтеза состоят преимущественно из  $MgB_2$  и следов  $MgO$  на уровне 5 %. Температура теплового взрыва составляет 1100 °С. При скорости нагрева 30–50 град/мин на поверхности магния вырастает сравнительно толстая оксидная пленка, которая тормозит растекание расплава и сдвигает на 8-9 сек начало реакции образования  $MgB_2$ . Продукты синтеза содержат  $MgB_2$  и до 15 %  $MgO$ . Температура теплового взрыва составляет 1020 °С.

Механоактивационная обработка смеси изменяет кинетику процесса образования  $MgB_2$ , значительно увеличивает временной интервал одновременного существования  $Mg$  и  $MgB_2$  и снижает температуру начала реакции.

Легирование такими металлами, как  $Cu$ ,  $Zn$  и  $Ag$  приводит к образованию промежуточных интерметаллидов на основе  $Mg$ , что в свою очередь препятствует синтезу и формированию  $MgB_2$ , и приводит к образованию  $MgB_4$ . При введении добавки  $Al$  удалось получить однофазный твердый раствор на основе диборида магния.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70013 «мол\_a\_мос».*

## **МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ, НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МОНОАЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯ**

Исупов В.П., Еремина Н.В., Бородулина И.А., Герасимов К.Б., Булина Н.В.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск  
isupov@solid.nsc.ru*

Высокодисперсные, наноструктурированные моноалюминаты лития ( $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>,  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub>) находят применение в качестве материала матричного электролита карбонатных топливных элементов и тепловых литиевых батарей, а также для модифицирования проводимости жидких и твердых литий-проводящих электролитов. Существующие традиционные, керамический и золь-гель методы синтеза высокодисперсных, наноструктурированных моноалюминатов лития, обладают рядом недостатков, затрудняющих их практическое применение. Альтернативным методом синтеза этих веществ является механохимический метод, основанный на механической активации смеси кристаллического тригидроксида алюминия и карбоната лития в планетарных центробежных мельницах с последующей термической обработкой продуктов активации на воздухе. В работе рассмотрены процессы, происходящие при механохимическом синтезе наноструктурированных  $\alpha$  и  $\gamma$ -моноалюминатов лития, а также факторы, определяющие фазовый и дисперсный состав и микроструктурные характеристики этих соединений.

Для эксперимента использовали гидроксид алюминия (гиббсит) марки «ч.д.а.» и карбонат лития марки «х.ч.». Активацию смеси реагентов проводили в планетарном активаторе АГО-2 при ускорении 20 и 40g. Исходные реагенты, продукты механической активации и последующей термической обработки исследовали методами ТГ, ДСК, РФА, РФА in situ, ИК спектроскопии, масс-спектрометрии, измерения удельной поверхности и распределения частиц по размерам.

Показано, что на этапе механической активации происходит диспергирование кристаллического гидроксида алюминия и карбоната лития, перемешивание реагентов, образование и накопление дефектов в структурах соединений, частичная или полная их аморфизация (рис.1). Термическая обработка смеси реагентов, содержащей дефектный гидроксид алюминия, приводит к образованию наноструктурированного  $\alpha$ -LiAlO<sub>2</sub>. При термической обработке смеси, содержащей преимущественно рентгеноаморфный гидроксид алюминия, наблюдается образование  $\gamma$ -LiAlO<sub>2</sub> (рис.1,2).

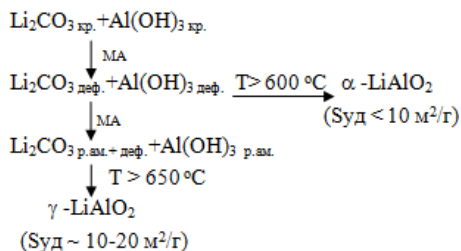


Рис.1. Схема процессов синтеза моноалюминатов лития.

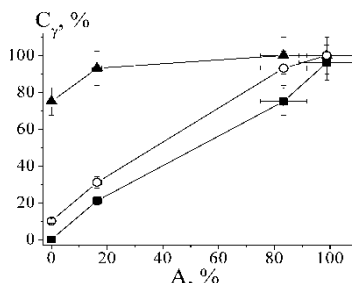


Рис.2. Зависимость содержания  $\gamma\text{-LiAlO}_2$  ( $C_\gamma$ , %) от степени аморфизации  $\text{Al(OH)}_3$  ( $A$ , %) при различных температурах: ■ -  $700^\circ\text{C}$ , ○ -  $800^\circ\text{C}$ , ▲ -  $900^\circ\text{C}$ .

Рассмотрен механизм процессов, происходящих при механохимическом синтезе, а также влияние различных факторов (величины центробежного ускорения, времени активации, температуры термической обработки) на удельную поверхность, размер кристаллитов и микронапряжений в высокодисперсных, наноструктурированных моноалюминатах лития.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ФАКЕЛЕ ВОЗДУШНОЙ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАЗМЫ

Лисафин А.Б., Богданов Н.Ю., Горбаненко В.М., Горбаненко М.А.,  
Новиков И.Н.

ООО Технокерамика, Обнинск  
a.lisafin@technokeramika.ru

В последние годы вырос спрос и актуальность получения наноразмерных материалов. Действенным и эффективным методом получения наноразмерных материалов является термическая плазма. Термическая плазма обычно генерируется дуговыми или высокочастотными плазматронами, последние имеют ряд преимуществ, среди которых чистота генерируемой плазмы, большой объем горячей зоны, сравнительно низкая скорость истечения плазмы.

Целью данной работы являлось изучение наноразмерных продуктов, получаемых при плазменной высокочастотной индукционной обработке плавящегося электрокорунда марки CorAl F400 со средним

размером частиц 17,3 микрона. В результате обработки был получен нанодispersный продукт. Гранулометрический анализ (рисунок 1) методом лазерной дифракции показал, что частицы имеют средний размер 135 нм, 30% частиц имеют размер менее 60 нм.

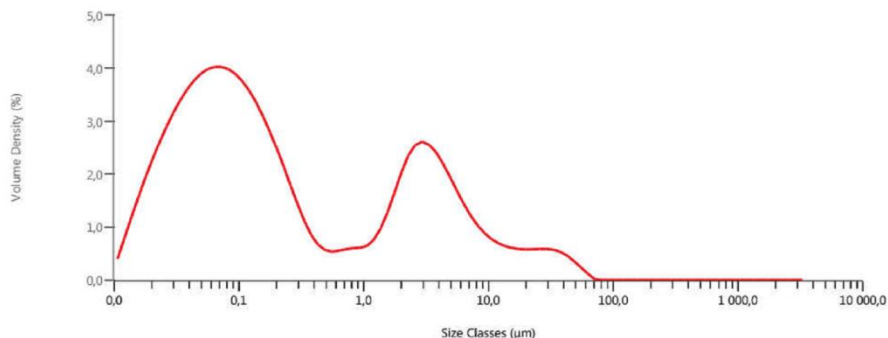


Рис.1. Гранулометрический анализ наноразмерного оксида алюминия

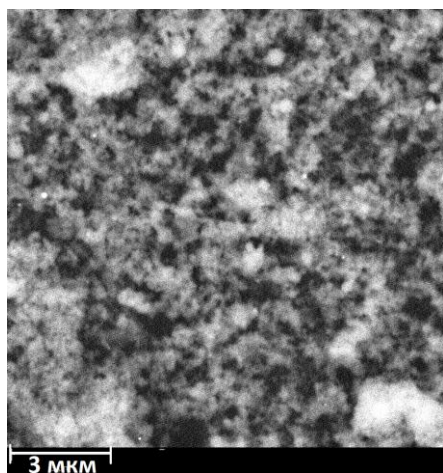


Рис.2. SEM-микрофотография наноразмерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Также было проведено исследование площади удельной поверхности методом БЭТ. По результатам исследования площадь удельной поверхности составила  $39,52 \pm 0,151 \text{ м}^2/\text{г}$ , корреляция 0,999978. Измерение уровня pH проводили в 4% растворе наноразмерного оксида алюминия и дистиллированной воды. Значение pH составило 4,5. На рисунке 2 изображена микрофотография наноразмерного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  полученного при плазменной обработке плавяного электрокорунда. Материал представляет собой сферичные

частицы, которые образуют агломераты со средним размером. Изменением величины расхода плазмообразующего газа, а также применение закалочного и варьирование его величины позволит управлять средним размером частиц, площадью удельной поверхности. Полученные нанопорошки и суспензии на их основе имеют потенциал применения в различных отраслях промышленности, в том числе авиакосмической и оборонной.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА НИКЕЛЯ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫМ ПИРОЛИЗОМ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ

Пенязьков О.Г., Саверченко В.И., Фисенко С.П., Ходыко Ю.А.  
*Институт тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси,  
Минск, Белоруссия  
Julia@hmti.ac.by*

Распылительный пиролиз при получении наночастиц подразумевает распыление водного раствора соли металла на микронные капли и их испарительное охлаждение в аэрозольном реакторе, в результате которого внутри капель формируются пересыщенные растворы. Эти растворы распадаются через механизм гомогенной нуклеации растворенной соли за  $10^{-5}$  с. В конечном счете, внутри капель формируются наночастицы оксидов или чистого металла [1]. На морфологию ансамбля наночастиц большое влияние оказывает коалесценция и броуновская диффузия наночастиц внутри испаряющейся капли. Для осаждения микронных капель на подложку из газового потока используются электростатические методы (90% капель осаждаются). При пониженном давлении в аэрозольном реакторе полное давление поддерживается на уровне 60 - 80 Торр. Было обнаружено, что при пониженном давлении в реакторе реакции синтеза наночастиц идут при комнатной температуре. Этот факт пока не получил адекватного объяснения.

Для получения наночастиц NiO использовался водный раствор кристаллогидратов  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Было экспериментально показано, что при концентрациях раствора ниже 50% от предела растворимости при данной температуре не происходит никаких химических реакций и в результате процесса получают наночастицы безводного  $\text{NiCl}_2$ . В наших экспериментах по синтезу были использованы водные и водно-спиртовые растворы, с концентрацией 90% от предела растворимости. Для создания потока микронных капель использовался ультразвуковой небулайзер и сепаратор капель по размеру. Важно отметить, что в каплях с радиусами больше 10 мкм синтеза наночастиц в наших экспериментах не наблюдалось. Было обнаружено, что при давлениях свыше 80 Торр не происходит формирование наночастиц NiO, но, вместо этого, формируются наночастицы таких промежуточных соединения как NiOON и  $\text{Ni}(\text{OH})\text{Cl}$ . Как показывают результаты рентгенофазового анализа образцов, оптимальное давление для формирования NiO равно 80 Торр. При таком давлении содержание частиц NiO в образцах достигает 20%. При более низких давлениях химический состав наночастиц

смещается в сторону более высоких оксидов, а также чистого Ni. Можно утверждать, что определяющим фактором для протекания химических реакций при распылительном пиролизе является скорость испарения не только молекул воды, но и молекул промежуточных соединений образующихся при диссоциации раствора соли. Режим испарения капель идет при промежуточных числах Кнудсена, так что скорость испарения зависит от давления в реакторе.

Важно подчеркнуть, что формирование наноразмерных кластеров исходной соли и химические реакции на их границе является принципиально важным для синтеза наночастиц, что подтверждают результаты экспериментов со слабо концентрированными растворами.

В докладе приведены результаты расчетов и экспериментов.

### **Литература**

1. Fisenko S.P., Khodyko Yu.A., Saverchenko V.I., Penyazkov O.G. Nanoparticles Formation via Low Pressure Spray Pyrolysis – Physical Fundamentals and Puzzles. in “Advances in Nanotechnology” v.14, 2015, Eds. Z. Bartul and J. Trenor, New York, Nova Science, pp.163-184.

## **СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ И ГИДРОКСИДНЫХ ФАЗ АЛЮМИНИЯ ИЗ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ НАНОПОРОШКОВ**

Ложкомоев А.С., Казанцев С.О.

*Томский политехнический университет, Томск*  
*asl@ispms.tsc.ru, kzso@ispms.tsc.ru*

Синтезу наноструктурных оксидов и гидроксидов алюминия посвящено огромное количество работ. В зависимости от метода синтеза можно получать оксиды алюминия различного фазового состава и структуры [1-2]. При этом синтезу наноструктурных оксидов из металлических порошков Al уделено гораздо меньше внимания. Обычно, окисление водой частиц алюминия рассматривается как метод получения водорода, и гораздо меньше внимания уделяется продуктам реакции [4, 5].

В наших исследованиях мы показали, что при окислении водой наночастиц алюминия образуются полые сферы псевдобемита, покрытые изогнутыми нанолистовыми структурами размером 100-200 нм и толщиной 2-5 нм. В основе процесса лежит механизм формирования полый сферы методом расходуемой матрицы. При этом в качестве матрицы выступают сферические наночастицы алюминия, которые определяют форму и размер полости внутри полых сфер. В процессе

реакции матрица полностью расходуется на формирование нанолистов. Алюминиевое ядро реагирует с водой, в то время как поверхностная оксидная пленка выступает субстратом для роста нанолистов псевдобемита.

В результате окисления водой наночастиц алюминия, полученных при электрическом взрыве алюминиевой проволоочки в атмосфере азота (Al/AlN) образуются подобные частицы, но без образования полых сфер. Это связано с тем, что наночастицы Al/AlN имеют несплошную оксидную пленку, которая не может выступать прочным каркасом для роста нанолистов.

При окислении электровзрывных наночастиц Al и Al/AlN во влажном воздухе образуются непористые гексагональные стержни байерита размером 0,5-2 мкм. Основным отличием при формировании таких наноструктур из Al и Al/AlN является скорость процесса окисления. Для полного окисления нанопорошка алюминия при 60 °C и влажности 85 отн. % требуется 76 часов. Полное окисление нанопорошка Al/AlN при тех же условиях достигается за 24 часа. Вероятно, это связано как с толщиной оксидной пленки, так и с протеканием процесса окисления наночастиц Al/AlN в более щелочных условиях за счет выделяющегося аммиака.

Таким образом, электровзрывные порошки алюминия являются перспективными прекурсорами для синтеза наноструктурных оксидных и гидроксидных фаз алюминия с различными физико-химическими свойствами, которые могут быть использованы в биомедицине, катализе, сорбционных процессах и пр.

*Работы выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда (Грант № 14-23-00096)*

### **Список литературы:**

1. Li J., Li W., Nai X., Bian S., Liu X., Wei M. Synthesis and formation of alumina whiskers from hydrothermal solution // J. Mater. Sci. 2010; 45(1):177-81.
2. Chen X.Y., Lee S.W. pH-Dependent formation of boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) nanorods and nanoflakes // Chem. Phys. Lett. 2007; 438(4-6):279-284.
3. Yang Y., Zhou J.G. Hydrogen generation by the reaction of Al with water promoted by an ultrasonically prepared Al(OH)<sub>3</sub> suspension // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. V. 39(33). P. 18734-18742. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.09.085
4. Gai W.Z., Deng Z.Y. Effect of initial gas pressure on the reaction of Al with water // International Journal of Hydrogen Energy. 2014. V. 39(25). P. 13491-13497. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.02.087.

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ГАФНАТА ДИСПРОЗИЯ И НЕЙТРОНОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Петрунин В.Ф., Коровин С.А.

НИЯУ «МИФИ», Москва

VFPetrunin@mephi.ru

Одной из актуальных задач атомной энергетики является повышение ресурса работы АЭС, для чего, в частности, необходимо создание органов регулирования с компактными радиационностойкими поглощающими сердечниками, обладающими высокой физической эффективностью. Повышению ресурса органов регулирования может способствовать замена борсодержащего материала  $B_4C$  ( $n$ ,  $\alpha$ -поглотитель) поглощающего элемента системы управления и защиты водо-водяных энергетических реакторов на тепловых нейтронах на соединения, содержащие редкоземельные элементы ( $n$ ,  $\gamma$ - поглотители). Наиболее подходящим считается двойной ( $n$ ,  $\gamma$ -) поглотитель на основе гафната диспрозия, обладающий достаточной физической эффективностью, а также высокой радиационной, коррозионной стойкостью и длительным ресурсом эксплуатации (до 20 лет), но в обычном крупнокристаллическом состоянии его трудно изготовить в компактной форме, т.к. это очень твердая оксидная керамика.

Целью данной работы была разработка основ технологии получения нанокристаллических порошков гафната диспрозия и нейтронопоглощающих материалов на их основе путем разработки технологического процесса получения однофазных нанокристаллических порошков гафната диспрозия методом химического осаждения из растворов солей, а также технологического процесса прессования нанокристаллических порошков гафната диспрозия с получением плотных керамических таблеток.

В процессе работы в качестве способа получения нанокристаллических порошков выбран метод соосаждения из растворов солей с дальнейшим прокаливанием смешанного гидроксида (прекурсора), а в качестве способа получения керамических таблеток – одноосное прессование нанокристаллических порошков с последующим изотермическим отжигом компактов.

В результате исследования впервые отработаны режимы синтеза с применением микроволновой (СВЧ) печи малоагрегированных, однофазных, нанокристаллических порошков гафната диспрозия, а также отработаны режимы прессования с получением плотных керамических таблеток гафната диспрозия.



Показано, что синтезированные порошки гафната диспрозия имеют размер кристаллитов не более 10 нм и величину удельной поверхности не менее  $10 \text{ м}^2/\text{г}$ . Изготовлены и аттестованы опытные партии таблеток гафната диспрозия. Показано, что полученные керамические таблетки имеют плотность от 8,25 до  $9,10 \text{ г/см}^3$ , коэффициент теплопроводности от 1,21 до 1,63 Вт/(м·К), термический коэффициент линейного расширения от 7,1 до  $8,7 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ , модуль Юнга от 168 до 221 ГПа.

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МАГНИЕТЕРМИЧЕСКИХ

### НАНОПОРОШКОВ Nb, Ta, Mo и W

Орлов В.М., Колосов В.Н., Крыжанов М.В.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им.*

*И.В. Тананаева КНЦ РАН, Анатимы*

*orlov@chemy.kolasc.net.ru*

Наноразмерные порошки характеризуются большой удельной поверхностью и малой насыпной плотностью. Исключение представляют в частности порошки тантала и ниобия, полученные восстановлением оксидных соединений этих металлов парами магния. При этом использование в качестве прекурсора для восстановления сложных оксидов, содержащих в своем составе оксид магния или кальция, позволило увеличить удельную поверхность порошка металла в несколько раз. Восстановлением  $\text{Mg}_4\text{Ta}_2\text{O}_9$  и  $\text{Mg}_4\text{Nb}_2\text{O}_9$  при температуре 800-830 °С и остаточном давлении аргона в системе 10 кПа нами получены порошки тантала и ниобия с удельной поверхностью до 80 и  $150 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$  при насыпной плотности 1.6 и  $0.8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  соответственно. Такие характеристики являются следствием особенностей структуры порошков. Габариты частиц металла идентичны форме частиц используемого прекурсора. Большая удельная поверхность определяется внутренними порами в частицах порошка, образовавшимися после выщелачивания оксида магния. Размер и количество пор зависело как от состава прекурсора, так и условий восстановления.

Возможность увеличения удельной поверхности порошков при использовании в качестве прекурсора для магнietetермического восстановления сложных оксидов нашла подтверждение также для оксидных соединений вольфрама и молибдена. Восстановление вели в интервале температуры 700-800 °С при остаточном давлении аргона 5-20 кПа. При использовании в качестве прекурсора  $\text{CaWO}_4$ ,  $\text{Ca}_3\text{WO}_6$ ,  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{MgMoO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$  были получены порошки этих металлов с удельной

поверхностью на уровне  $20 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , что в 5 раз превышает, поверхность порошков полученных восстановлением в тех же условиях оксидов  $\text{WO}_3$  и  $\text{MoO}_3$ . Однако при этом выявились существенные отклонения от наблюдавшихся при восстановлении оксидных соединений тантала и ниобия. При восстановлении последних удельная поверхность порошка существенно возрастала при уменьшении скорости подачи магния за счет увеличения остаточного давления аргона в системе. В случае восстановления  $\text{WO}_3$ ,  $\text{MgWO}_4$ ,  $\text{MoO}_3$ , и  $\text{MgMoO}_4$  удельная поверхность получаемого порошка металла существенно уменьшалась. Это было следствием разделения продуктов реакции. На поверхности реакционной массы, на стенках реакционного стакана и его крышке имелись отложения белого вещества, по данным рентгеноструктурного анализа представляющего собой оксид магния. Находящийся под слоем  $\text{MgO}$  порошок представлял собой, в зависимости от состава прекурсора и условий восстановления либо чистый металл, либо металл с некоторым количеством оксида магния. Количество удаленного из реакционной массы  $\text{MgO}$  увеличивалось с ростом остаточного давления аргона в реакторе. Отсутствие прослоек оксида магния в структуре частиц порошка приводит к укрупнению первичных частиц металла и соответственно к уменьшению удельной поверхности порошка.

Явление разделения продуктов металлотермической реакции без их расплавления наблюдается впервые. Испарение такого тугоплавкого оксида как  $\text{MgO}$  маловероятно, тем более что его количество вне реакционной массы увеличивается с ростом остаточного давления в системе. Обращает на себя внимание то, что процесс разделения наблюдался при осуществлении реакций с наиболее высокой адиабатической температурой оксидных соединений вольфрама и молибдена. Возможно, в данном случае создаются условия для осуществления реакции без контакта реагирующих веществ посредством переноса электронов. Такой процесс наблюдался некоторыми авторами при восстановлении в расплавах солей. Для аргументированного объяснения этого неординарного явления необходимы дополнительные исследования.

**СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  $\text{TiO}_2$ - $\text{WO}_3$  НАНОЧАСТИЦ**

Пячин С.А.<sup>1</sup>, Карпович Н.Ф.<sup>1</sup>, Зайцев А.В.<sup>1</sup>, Макаревич К.С.<sup>1</sup>,  
Бурков А.А.<sup>1</sup>, Устинов А.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск

<sup>2</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток  
pyachin@mail.ru

Диоксид титана  $\text{TiO}_2$  является наиболее эффективным и экологически чистым фотокатализатором разложения различных органических загрязнений. В последнее время интенсивно проводится поиск легирующих добавок для  $\text{TiO}_2$ , повышающих поглощение в видимой части спектра и обеспечивающих генерацию электронно-дырочных пар под действием солнечного света. Среди допирующих соединений особого внимания заслуживает  $\text{WO}_3$ , обладающий ярко выраженными фото- и электрохромным эффектами в видимом диапазоне длин волн. В настоящей работе гидротермальным синтезом получены наночастицы анатаза, допированных  $\text{W}^{+6}$ , изучены их морфология, термостабильность, оптические свойства и фотокаталитическая активность.

Наночастицы были синтезированы в автоклаве объемом 50 мл. В качестве прекурсоров использованы тетраизопропилат титана (ТИПТ) и гексаизопропилат вольфрама (ГИПВ). Для синтеза  $\text{TiO}_2$  смешивали ТИПТ, триэтаноламин и олеиновую кислоту в соотношении 1:1:1. Для получения композиций  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$  дополнительно вводили ГИПВ. Полученные смеси выдерживали при 130°C в течение 48 ч. После этого составы высушивали в течение 12 ч при 80°C, а затем трое суток отжигали для удаления остатков органического прекурсора при 350°C. Синтезированные частицы имеют сферическую форму. Средний диаметр наночастиц уменьшается с 35 нм до 10 нм с повышением содержания  $\text{WO}_3$  до 4%. Наибольшей удельной поверхностью 203 м<sup>2</sup>/г обладает композиция  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ -4%. По данным рентгеноструктурного анализа  $\text{TiO}_2$  находится в фазе анатаза во всех синтезированных порошках. РФЭС спектры свидетельствуют о том, что вольфрам имеет степень окисления  $\text{W}^{6+}$ . Фазовый переход анатаза в рутил наблюдается в диапазоне 820–980°C.

Согласно данным спектроскопии диффузного отражения ширина запрещенной зоны  $E_g = 3,15$  эВ для наночастиц анатаза совпадает с известными литературными данными. При увеличении концентрации легирующего соединения - оксида вольфрама до 4% ширина запрещенной зоны уменьшается до 2,91 эВ. После нагрева до 1100°C  $E_g$  становится равной 2,89 эВ, что близко к значениям, которые характерны для рутила.

Активность каталитических частиц была оценена по скорости разложения водного раствора метиленового синего (МС) под действием полихроматического света со спектральным максимумом примерно 500 нм.

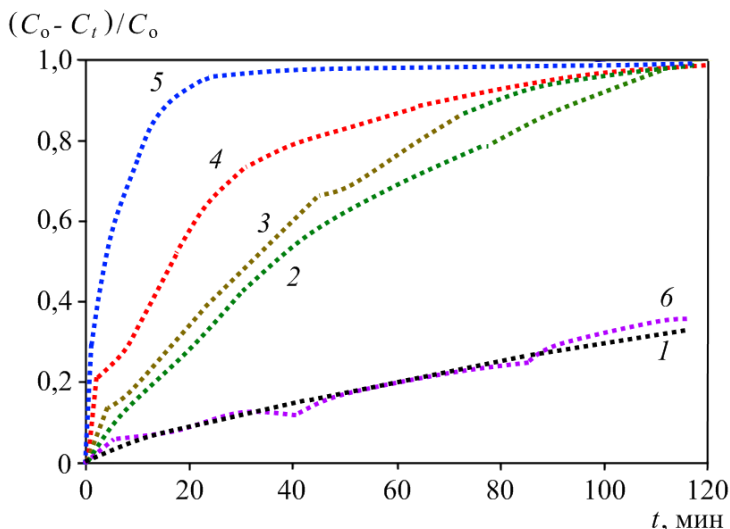


Рис. Кривые фотоокисления МС без (1) и в присутствии катализаторов: 2 — анатаз; 3 —  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ -1,25%; 4 —  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ -2,5%; 5 —  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ -4%; 6 — рутил.

Установлено, что скорость разложения МС значительно выше в присутствии синтезированных катализаторов со структурой анатаза, в то время как кинетические кривые разложения МС в присутствии рутила и кривая некаталитического разложения МС практически совпадают (рисунок). Длительные испытания показали, что реакционная активность  $\text{TiO}_2/\text{WO}_3$ -4% не снижается в течение 5 циклов по 20 минут разложения МС.

*Работа выполнена в рамках проекта 15-И-4-0040 Программы ДВО РАН «Дальний Восток».*

**КОМПОЗИТЫ Fe /  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ДЛЯ МАГНИТНО-АБРАЗИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Григорьева Т.Ф.<sup>1</sup>, Киселева Т.Ю.<sup>2</sup>, Ковалева С.А.<sup>3</sup>, Ворсина И.А.<sup>1</sup>,  
Анчаров А.И.<sup>1,4</sup>, Восмерилов С.В.<sup>1</sup>, Девяткина Е.Т.<sup>1</sup>, Ляхов Н.З.<sup>1</sup>  
<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск,*  
*grig@solid.nsc.ru*

<sup>2</sup>*МГУ им. М.В. Ломоносова, Физический факультет, Москва,*  
*kiseleva.tyu@gmail.com*

<sup>3</sup>*Объединенный институт машиностроения НАНБ, Минск, Беларусь*

<sup>4</sup>*Институт ядерной физики им. Г.И. Будкера СО РАН, Новосибирск*

Отличительной особенностью обработки ответственных изделий промышленности является обеспечение максимальной однородности поверхности со строго определенной шероховатостью, чистотой и отсутствием дефектов. Перспективным способом финишной обработки поверхностей является магнитно-абразивная обработка, заключающаяся в приложении магнитного поля и перемещении рабочей магнитно-абразивной среды по поверхности обрабатываемой детали. Магнитно-абразивные частицы должны обладать ферромагнетизмом и высокой твердостью. Обычно это композиты железа и материалов высокой твердости, таких как корунд  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, карбиды титана, кремния, бора и т. п. Для того чтобы магнитно-абразивные частицы обладали достаточными магнитными свойствами, содержание железа в них должно составлять не менее 50 объемных %. Перспективным является метод механохимического синтеза таких композитов.

Исследована механохимическая реакция восстановления оксида железа алюминием с целью создания композитов с большой контактной поверхностью между абразивной ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и магнитной (Fe) составляющими.

Количество железа, восстановленного при МА стехиометрической смеси Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2Al, значительно, но его недостаточно, чтобы использовать этот композит в качестве магнитно-абразивного материала. Проведена дополнительная МА смеси полученного механокомпозита  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Fe с железом из расчета, чтобы общее содержание Fe составило 50 объемных %. Для упрощения процесса получения таких материалов предложен второй подход, при котором в качестве исходной использована смесь Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al + Fe со стехиометрическим соотношением Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Al и добавочным количеством железа, обеспечивающим общее его содержание ~50 объемных % вместе с восстановленным в ходе механохимической реакции.

Показано, что для создания магнитно-абразивного материала, где абразивом является механохимически синтезированный

высокодисперсный корунд, может быть использовано взаимодействие в тройной системе  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al} - \text{Fe}$ , в которой  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и Al находятся в стехиометрическом соотношении, а магнитные свойства обеспечиваются добавлением железа, при их совместной механической активации.

*Работа выполнена в рамках Совместного проекта № 8 СО РАН и НАН Беларуси.*

## **ОСОБЕННОСТИ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-TM-Nd-REM-В ПРИ ЗАКАЛКЕ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОГО РАСПЫЛЕНИЯ СТРУИ РАСПЛАВА**

Савин В.В., Савина Л.А.

*Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград  
VVSavin@kantiana.ru; LSavina@kantiana.ru*

Закалка из жидкого состояния (ЗЖС) методом газового распыления (ГРП) струи расплава потоком инертного газа выполнено на установке УРЖМВ-3 (Запорожье). Базовые режимы ГРП процесса описаны в [1]. В области фазовых равновесий, которая соответствует базовым составам ЗЖС-сплавов для постоянных магнитов, в работе осуществлено дополнительное легирование сплавов другими REM и TM-компонентами, влияющими на магнитные свойства основной фазы ( $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ ), фазовый состав и структуру сплавов, определяющих магнитные свойства образца.

Форма порошинок исследованных сплавов характеризуется сферичностью. Однако среди ГРП встречаются частицы с формой, имеющей характерные отличия: «флокенообразные» и сфера с "наплывами" ("налипанием").

Частицы первой группы формируются при соударении со стенками камеры распыления. Частицы второй группы формируются при соударении капель расплава или уже затвердевшей частицы с каплей расплава. В результате такого соударения реализуются следующие процессы: 1) проникновение частицы меньшего размера внутрь капли большего размера и гетерогенная кристаллизация переохлажденного расплава на поверхности частицы; 2) размазывание капли расплава меньшего размера на поверхности частицы большего размера и затвердевание переохлажденного расплава в виде тонкого слоя на твердой подложке из материала состава сплава; 3) слияние двух капель расплава с одинаковой или разной степенью переохлаждения, увеличение объема затвердевающего расплава, стремление образовавшейся капли к сферической форме, ее затвердевание на различных стадиях указанного процесса с возможным образованием эллипсообразных частиц.

Соотношение частиц, по форме относящихся к различным выделенным группам, определяется технологическими параметрами. При оптимальных параметрах процесса распыления для большинства исследованных составов сплавов сферические частицы составляли более 70 масс. %. В работе показано существование в исследованных ГРП сплавах аморфного состояния (АС) двух типов, отличающихся химическим составом аморфного сплава: АС1 – близок к составу фазы  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$ ; АС2 – сплав состава тройной эвтектики на основе Nd. Образование двух типов АС происходит из-за сложного процесса затвердевания переохлажденного расплава в аморфно-кристаллическую смесь. При этом, АС1 образуется несколькими способами: аморфизация расплава при высокой скорости охлаждения ( $\geq 10^6$  К/с) сферической капли малого диаметра ( $\leq 10$  мкм) в газовой среде; затвердевание тонкого слоя расплава ( $\leq 10$  мкм) на поверхности сферической твердой частицы (диаметром  $\geq 100$  мкм) охлаждаемой со скоростью близкой к  $10^6$  К/с в газовой среде. Соответственно, АС2 образуется на фронте кристаллизации  $\text{Fe}_{14}\text{Nd}_2\text{B}$  или в промежутках между растущими кристаллитами из переохлажденного расплава, обогащенного к моменту затвердевания Nd, и охлаждаемого со скоростью близкой  $10^5$  К/с. Возникновение таких же двух типов АС в сплавах близкого состава полученного методами жидкофазного спекания выявлено при их обработке методом специальной пластической деформации (high-pressure torsion) в [2].

1. Брехаря Г.П., Конев Н.Н., Немошколенко В.В., Савин В.В. и др. АС SU1782136A1, 1990;
2. Straumal B.B., Kilmametov A.R., Mazilkin A.A., Protasova S.G., Kolesnikova K.I., Straumal P.B., Baretzky B. Materials Letters, 145(2015), 63–66.

## СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Al-O-N ДЛЯ СОЗДАНИЯ ВЫСОКОПРОЧНОЙ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИ

Самохин А.В., Астахов А.Г., Алексеев Н.В., Синайский М.А., Пахило-Дарьял И.О., Цветков Ю.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва  
samokhin@imet.ac.ru*

Выполнены исследования нового метода получения наноразмерных порошков системы Al-O-N (нитрида и оксинитрида алюминия), основанного на испарении дисперсного алюминия в потоке азотной плазмы, генерируемой в электродуговом плазмотроне, с

последующей химической закалкой паров газовыми смесями, содержащими кислород, аммиак и азот. Результаты исследований могут быть использованы для решения задач создания технологии изготовления высокопрочной оптически прозрачной керамики, представляющей большой интерес для разработок военной и гражданской техники нового поколения.

Экспериментальные исследования проводились на разработанной в ИМЕТ РАН плазмохимической установке для синтеза и обработки порошковых материалов с использованием новой конструкции реактора, совмещенного с закалочной камерой. Исследовано влияние параметров плазменного синтеза на физико-химические свойства получаемых нанопорошков с использованием методов РФА, СЭМ, ПЭМ, БЭТ и элементного газового анализа на общее содержание азота и кислорода. Рассмотрено влияние изменения соотношений исходных реагентов ( $\text{NH}_3/\text{Al}$ , воздух/ $\text{Al}$ ,  $\text{N}_2/\text{Al}$ ) на фазовый и химический состав продуктов синтеза, а также на средний размер частиц в получаемых нанопорошках. Также рассмотрено влияние интенсивности химической закалки на указанные свойства продуктов синтеза.

Получены однофазные нанопорошки нитрида алюминия. В качестве примеси присутствует незначительное количество алюминия. Удельная поверхность нитрида алюминия находится в диапазоне 55-70  $\text{м}^2/\text{г}$ .

Установлено, что фазовый состав полученных нанопорошков системы Al-O-N определяется присутствием различных фаз оксинитрида алюминия ( $\text{Al}_{2.7+0.33x}\text{O}_{4-x}\text{N}_x$ ,  $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ ,  $\text{Al}_5\text{O}_6\text{N}$ ), фазой нитрида алюминия AlN, в отдельных образцах определена фаза  $\square\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В нанопорошках, химический состав которых близок к оксинитриду алюминия  $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ , присутствуют две фазы -  $\text{Al}_{2.7+0.33x}\text{O}_{4-x}\text{N}_x$  и  $\text{Al}_8\text{O}_3\text{N}_6$ ). Полученные нанопорошки полидисперсны, состоят преимущественно из сферических частиц с размерами 10 -150 нм, удельная поверхность нанопорошков изменялась в диапазоне 20 - 70  $\text{м}^2/\text{г}$ . Средний размер частиц, рассчитанный из измерений удельной поверхности, в основном зависит от интенсивности закалки.

Изготовлены опытные партии нанопорошков нитрида алюминия и системы Al-O-N с составом близким к оксинитриду алюминия  $\text{Al}_{23}\text{O}_{27}\text{N}_5$ , для проведения исследований их компактирования с получением плотной керамики.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант №16-19-10213) и программы Президиума РАН № 1.31П.*

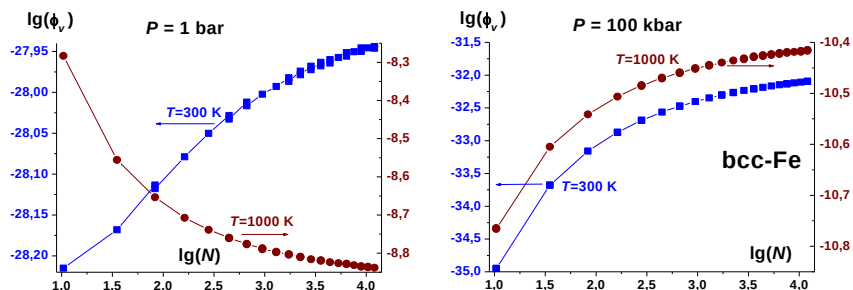


# О РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ВАКАНСИИ И КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФУЗИИ В НАНОКРИСТАЛЛЕ

Магомедов М.Н.

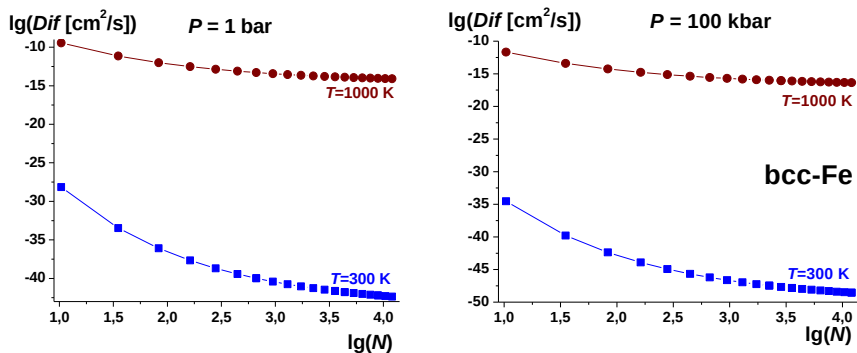
Институт проблем геотермии Дагестанского НЦ РАН, Махачкала  
mahmag4@mail.ru

Предложенная ранее RP-модель [1, 2] обобщена на случай наличия вакансий и делокализованных (мигрирующих) атомов, однородно распределенных по объему нанокристалла простого вещества из  $N$  атомов. На основе обобщенной RP-модели изучено изменение вероятности образования вакансий ( $\phi_v$ ) и вероятности делокализации атома ( $x_d$ ) в зависимости от размера нанокристалла ОЦК железа при различных  $P$ - $T$ -условиях.



Показано, что при изотермическом росте давления функция  $\phi_v(P)$  для нанокристалла уменьшается заметнее, чем для макрокристалла, и при определенном давлении вероятность образования вакансии в нанокристалле становится меньше, чем в макрокристалле. При изотермо-изобарическом росте нанокристалла при атмосферном давлении и 300 К нанокристалл содержит меньше вакансий на атом, чем макрокристалл, но при 1000 К диспергирование макрокристалла ведет к росту вероятности образования вакансии (рис. 1 слева). При росте нанокристалла при  $P = 100 \text{ kbar}$  получено, что нанокристалл содержит меньше вакансий на атом, и при 300 К, и при 1000 К (рис. 1 справа).

При уменьшении размера нанокристалла вероятность делокализации атома и коэффициент самодиффузии ( $Dif$ ) возрастают при любом давлении и температуре (рис. 2).



Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041\_а и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).

1. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
2. Магомедов М.Н. О зависимости термоупругих свойств от размера и формы нанокристалла железа // Российские Нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 1-2. С. 76 – 83.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАНОЖИДКОСТИ

Гусейнов Г.Г.

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

<sup>2</sup>Дагестанский государственный технический университет, Махачкала  
guseinovgg@mail.ru

В современных технических устройствах, как эффективные теплоносители, широко используются наножидкости. Наножидкости представляют собой двухфазные системы, состоящие из базовой жидкости и частиц твердой фазы размерами от 1 до 100 нм. Особый интерес к наносистемам связан с тем, что при переходе от микро – к нано - частицам происходит качественное изменение многих физико-химических свойств вещества, в частности и теплопроводности.

В литературе имеются огромное количество экспериментальных исследований, посвященных исследованию теплопроводности наножидкостей. Данные получены на основе различных базовых жидкостей, на основе различных наночастиц и различными методами исследования.

Результаты исследований показывают существенное отличие данных по теплопроводности и не позволяют точно их теоретически описывать.

Поэтому экспериментальное исследование теплопроводности наножидкостей актуально, как для фундаментального описания теплопроводности, так и для практического их использования в различных устройствах и технологиях, для интенсификации теплообмена.

Объектами исследования были выбраны: пористые спеченные материалы из стекла марки ХС-3 (состав:  $\text{SiO}_2$ -71,5%;  $\text{Na}_2\text{O}$ -14,5%;  $\text{CaO}$ -6,5%;  $\text{MgO}$ -2,5%;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -2,5%;  $\text{B}_2\text{O}_3$ -2,0%;  $\text{K}_2\text{O}$ -0,5%), имеющие твердый каркас, открытые и взаимопроникающие поры, и органические вещества, н-гептан (гептан нормальный эталонный) и метанол, у которых теплопроводность достаточно хорошо изучена в широкой области параметров состояния. В качестве базовой жидкости использовали смесь метанол + н – гептан – расслаивающуюся смесь, имеющую верхнюю критическую температуру растворимости – (смешиваемости)  $T_{\text{вкр}} = 52^\circ\text{C}$ , с концентрацией метанола  $C_{\text{кр}} = 0,3505$  (весовая доля метилового спирта).

Для приготовления наножидкости использовали наночастицы оксида алюминия  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  со средним размером частиц 20нм и плотностью 3,42 г/см<sup>3</sup>. Эксперименты проведены при объемной концентрации наночастиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  равной 1%. Измерения теплопроводности проведены абсолютным стационарным методом плоского горизонтального слоя при помощи устройства, с погрешностью, не превышающей 1,5%.

Была исследована теплопроводность смеси метанол-н-гептан (концентрация метанола  $C = 0,3505$ ), в зависимости от температуры и давления 10МПа, при температурах выше температуры смешиваемости.

При этих же параметрах исследована теплопроводность наножидкости - смеси метанол + н-гептан (вес. доля метанола  $C = 0,3505$ ) с добавками  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (1%). Показано, что теплопроводность наножидкости выше теплопроводности смеси во всем исследованном интервале температур. Приведены сравнения экспериментальных значений теплопроводности для наножидкости с теоретическими зависимостями, полученными по различным уравнениям.

В работе приведены экспериментальные значения эффективной теплопроводности пористого стекла марки ХС3, насыщенного наножидкостью [смесь метанол-н-гептан (вес. доля метанола  $C = 0,3505$ ), с добавками 1%  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (объемной концентрации наночастиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ )], в зависимости от температуры и давления 10МПа. Показано, что пористые стекла, насыщенные флюидом представляют систему, состоящую из многих фаз – (твердое тело - стекло, твердое тело  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , жидкость – смесь метанол+н-гептан). Проведенными исследованиями показывается, что основным и ответственным за передачу тепла в пористых материалах является скелет - матрица материала, и наножидкость, находящаяся внутри пор.

**АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
НАНОРАЗМЕРНЫХ КАПЕЛЬ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ  
РАЗРУШЕНИИ РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ**

Майер П.Н., Майер А.Е.

*Челябинский государственный университет, Челябинск  
polina.nik@mail.ru*

Традиционно используемые для абляции металлов режимы лазерного облучения соответствуют постепенному продвижению фронта испарения вглубь облучаемого образца и полному испарению аблированного материала. При расширении образовавшегося чистого пара, сопровождающемся его охлаждением и конденсацией продуктов абляции, доминирующими процессами являются гомогенная нуклеация капелек расплава в переохлажденном паре и их последующий рост. В последнее время широкое распространение в экспериментальной практике получили мощные ультракороткие (фемтосекундные) импульсы лазерного излучения, которые нагревают поверхностный слой облучаемого материала в изохорном режиме (за времена меньше времени механической разгрузки). Нагретый металл плавится и расширяется, сначала под действием возникшего градиента давления, затем по инерции. В данном случае механизм абляции похож на откол в твердых мишенях, наблюдаемый при выходе ударной волны на свободную поверхность, но происходит в расплаве. Распределение по размерам капель расплава в продуктах абляции определяется процессом фрагментации расплава при его расширении. Для теоретического описания процесса образования наночастиц при таких режимах облучения необходимо провести исследование и разработать модель фрагментации расплава на капли. С этой целью нами проведено атомистическое моделирование поздних стадий разрушения расплавов металлов при их расширении по инерции. Показано, что процесс разрушения расплава является многостадийным: проходит стадии роста больших и коллапса маленьких пор, разрушения перегородок между порами с образованием струй, распада струй на капли. Определены критические объемные доли конденсированной фазы, при которых начинается распад в системе «расплав с полостями» и ее переход в систему «капли в парах металла». Установлены взаимосвязи между концентрациями полостей и образующихся после абляции капель. Также подробно исследована стадия разрушения, соответствующая вспененному расплаву. Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-9111.2016.8).

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

### РОЛЬ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПАРОВ УГЛЕРОДА ПРИ СИНТЕЗЕ ГРАФЕНА В ПЛАЗМОСТРУЙНОМ РЕАКТОРЕ

Амиров Р.Х.<sup>1</sup>, Киселев В.И.<sup>1</sup>, Шавелкина М.Б.<sup>1</sup>, Шаталова Т.Б.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

mshavelkina@gmail.com

Термическая плазма, генерируемая плазмотроном при или около атмосферного давления, является эффективным инструментом для синтеза углеродных наноструктур благодаря интенсификации плазмохимических превращений высокой концентрацией энергии в единице объема. Сегодня отсутствуют какие-либо технические средства, кроме плазмотронов, позволяющие разогреть большие количества исходного твердого, жидкого или газообразного углерода до парообразного состояния, и получать качественный углеродный материал в промышленном масштабе. Одной из проблем распространенных методов синтеза графена, в том числе основанных на применении плазмотронов, является управляемость процессов образования и роста. Известно, что процесс конверсии из газовой фазы в конденсированное состояние проходит через три стадии. На первой стадии происходит гомогенная нуклеация, затем конденсация на имеющейся частице и завершающая стадия - гетерогенная химия на поверхности. Контроль процесса гомогенной нуклеации в пересыщенной паром парогазовой среды плазменного реактора позволяет управлять ростом наночастицы. Поскольку появление процесса зародышеобразования зависит от соотношения в комбинации из быстрой высокотемпературной химии и скорости охлаждения, то изменяя скорость охлаждения пара можно варьировать размер частиц, их рост и число. Суть предлагаемого нами подхода заключается в одновременном вводе углеводородов (метан, пропан, бутан, ацетилен) с плазмообразующим газом (аргон, метан, азот) в плазмотрон, где происходит их испарение в струе термической плазмы с последующим резким охлаждением образованного углеродного пара в объеме вакуумной камеры и образованием твердого осадка. Метод позволяет в широких диапазонах варьировать процессы формирования заданной структуры, примесный состав, морфологию и другие характеристики продуктов синтеза. Для характеристики образцов использованы методы термического анализа, сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), спектроскопия комбинационного рассеяния света (КС) и рентгеновская дифракция.

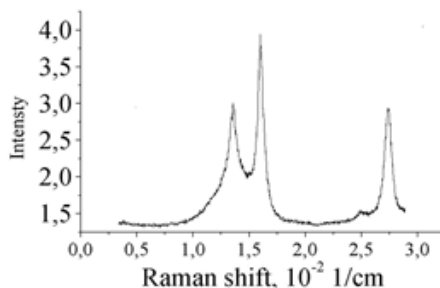
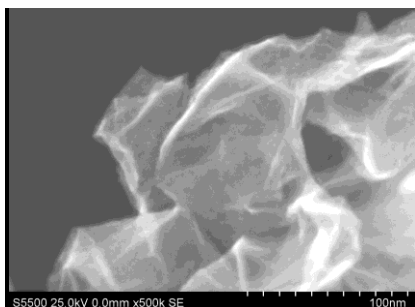


Рис. Микрофотография и КС спектр образца, полученного при пиролизе пропан-бутановой смеси в гелиевой плазме при 350 торр.

На рисунках представлены характерные СЭМ изображения и КС спектры графеновых структур, полученные при пиролизе смеси пропана с бутаном (70:30%) в гелиевой плазме при 350 торр. В целом, синтезированные с помощью плазмотрона графеновые структуры по своим свойствам соответствуют однослойным графеновым структурам, полученным на подложках CVD-методом или микромеханическим расщеплением кристаллического графита.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантами №№16-08-00057-а и 16-08-00081-а*

## ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Куриганова А.Б.<sup>1</sup>, Леонтьев И.Н.<sup>2</sup>, Гребенюк Т.И.<sup>3</sup>, Смирнова Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
им. М.И. Платова, Новочеркасск

<sup>2</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

<sup>3</sup>Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону  
kuriganova\_@mail.ru

Среди различных углеродных структур (аморфный углерод, углеродные нанотрубки, фуллерены, и т.д.) графен, благодаря своим уникальным электрохимическим характеристикам является перспективным электродным материалом для Li-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, а также носителем электрокатализаторов.

В настоящее время методы получения графена представлены механическим отщеплением слоев от графита, химическим осаждением из газовой фазы с разложением углеводородов, органическим синтезом

и подробно рассмотрены в обзоре [1]. Все больший интерес исследователей привлекают электрохимические методы получения графеновых структур как на постоянном, так и на переменном токе.

В настоящей работе для получения графена использовали метод электрохимического диспергирования электродов, изготовленных из фольги терморасширенного графита (ТРГ). Процесс вели при переменном импульсном токе, источником которого послужил потенциостат-гальваностат ПИ-50-Pro (Elins), форма импульсов – прямоугольная. Электролит - водный раствор NaOH концентрацией 2 моль/л. Под действием чередующихся анодных и катодных импульсов происходило внедрение катионов и анионов электролита между слоями ТРГ, что приводило к отслаиванию от электрода графеновых слоев. Варьируя продолжительность импульса и паузы между импульсами в пределах 5-50 мс, получали суспензию графеновых структур в растворе электролита, которую затем фильтровали, промывали бидистиллированной водой до установления нейтрального значения pH фильтрата и сушили при 80 °С.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено, что полученный в результате электролиза продукта представляет собой многослойные графеновые структуры, количество слоев в которых 2÷5 зависело как от длительности катодных анодных импульсов так и пауз. Латеральные размеры образовавшихся структур, оцененные с помощью ПЭМ составили 0,5-2 мкм (Рис. 1)

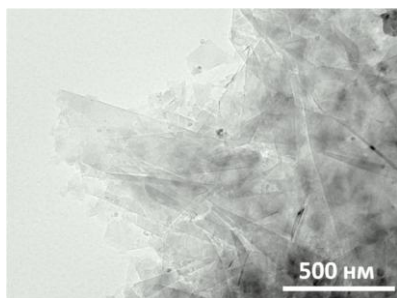


Рисунок 1 – ПЭМ изображение графеновой структуры, полученной под действием переменного импульсного тока.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных исследований (Грант № 16-29-06409 офи\_м).*

1. Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Albert S.N., Kim S.J. and Vladimir E.F., *Russian Chemical Reviews*, 2011, 80, 751.

## ОБ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛА

Магомедов М.Н.

*Институт проблем геотермии Дагестанского научного центра РАН,**Махачкала**mahmag4@mail.ru*

На основе трехфазной модели простого вещества [1, 2] и RP-модели нанокристалла [3] получено выражение для свободной энергии Гельмгольца и рассчитано уравнение состояния  $P(v/v_0)$  для нанокристалла, в котором имеются как вакансии в решетке, так и делокализованные атомы. Предполагалось, что атомы взаимодействуют посредством парного потенциала Ми-Леннарда-Джонса:

$$\varphi(r) = \frac{D}{(b-a)} \left[ a \left( \frac{r_0}{r} \right)^b - b \left( \frac{r_0}{r} \right)^a \right],$$

где  $D$  и  $r_0$  – глубина и координата минимума потенциала,  $b > a > 1$  – коэффициенты.

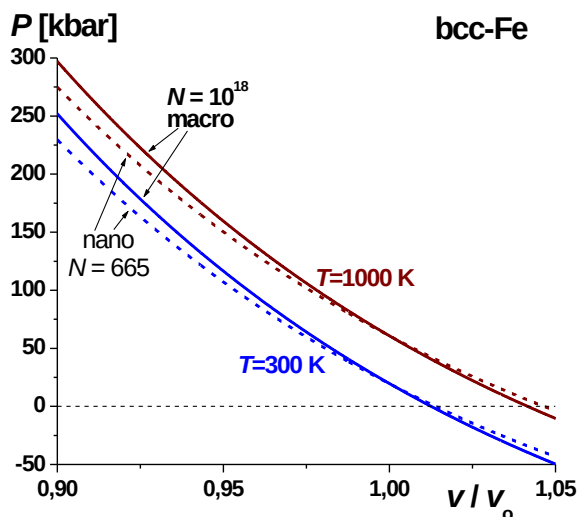
Расчеты были выполнены для ОЦК железа вдоль двух изотерм: для низкой ( $T/\Theta < 1$ ):  $T = 300$  К, и для высокой ( $T/\Theta > 1$ ) температуры:  $T = 1000$  К. Параметры потенциала Ми-Леннарда-Джонса для ОЦК-Fe, определенные в [4], равны:

$$r_0 = 2.4775 \cdot 10^{-10} \text{ м}, \quad D/k_B = 12576.7 \text{ К}, \\ a = 2.95, \quad b = 8.26,$$

Исходя из этих параметров, нормальный удельный объем и температура Дебая при  $v/v_0 = 1$  равны:  $v_0 = [\pi/(6k_p)]r_0^3 = 7.0494 \text{ см}^3/\text{mole}$ ,  $\Theta(1) = 408.073$  К. Здесь  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $k_p$  – коэффициент упаковки структуры (для ОЦК структуры  $k_p = 0.6802$ ).

На рис. показаны изоморфно-изомерные (при одинаковой форме и постоянном числе атомов  $N$  в кристалле) зависимости давления от нормированного объема ( $v/v_0$ ) в кубическом нанокристалле ОЦК железа. Сравнение рассчитанной таким путем зависимости  $P(v/v_0)$  с экспериментальными данными для макрокристалла ОЦК-Fe было проведено в [4]. На рис. сплошные линии получены для макрокристалла (при  $N = 1.3 \times 10^{18}$ ), а пунктирные линии – для нанокристалла при  $N = 665$ . Две нижние линии – изотермы  $T = 300$  К, две верхние линия – изотермы  $T = 1000$  К. Уменьшение роста давления при сжатии нанокристалла указывает на уменьшение модуля упругости для нанокристалла. Из рис. видно, что при определенном значении относительного объема  $(v/v_0)_0$  зависимости  $P(v/v_0)$  для нанокристалла и макрокристалла пересекаются. Таким образом, при  $(v/v_0)_0$  поверхностное давление становится равным нулю:  $P_s(v/v_0)_0 = 0$ .





При  $v/v_0 < (v/v_0)_0$  поверхностное давление сжимает нанокристалл ( $P_{sf} > 0$ ), а при  $v/v_0 > (v/v_0)_0$  поверхностное давление нанокристалл растягивает:  $P_{sf} < 0$ . Величина  $(v/v_0)_0$  уменьшается при изоморфно-изомерном росте температуры  $T$ , при изоморфно-изотермическом уменьшении  $N$ , и при изомерно-изотермическом отклонении формы нанокристалла от наиболее оптимальной формы (для RP-модели – от формы куба).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-03-00041\_а и Программы Президиума РАН (программа № I.11П(1)).*

1. Магомедов М.Н. Изучение межатомного взаимодействия, образования вакансий и самодиффузии в кристаллах. М.: Физматлит, 2010. 544 с.
2. Магомедов М.Н. О самодиффузии в железе при сильном сжатии кристалла // Физика Металлов и Металловедение. 2013. Т. 114. № 3. С. 227 – 236.
3. Магомедов М.Н. О зависимости термоупругих свойств от размера и формы нанокристалла железа // Российские Нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 1-2. С. 76 – 83.
4. Магомедов М.Н. Изменение теплофизических свойств ОЦК-железа при изотермическом сжатии // Журнал Технической Физики. 2015. Т. 85. № 11. С. 48 – 54.

## О СОСТОЯНИИ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НАНОЖИДКОСТЕЙ

Гусейнов Г.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики Дагестанского научного центра РАН, Махачкала

<sup>2</sup>Дагестанский государственный технический университет, Махачкала  
guseinovgg@mail.ru

Исследованию теплопроводности наножидкостей уделяется большое внимание. Наножидкости представляют собой двухфазную систему, состоящую из несущей среды (жидкости или газа) и наночастиц с характерными размерами от 1 до 100 нм.

Имеются прекрасные монографии и статьи, в которых приводятся различные методы и способы получения наночастиц, как одноступенчатым, так и двухступенчатым способами. Для получения наножидкостей в качестве добавок используются: химически устойчивые наночастицы высокодисперсных порошков, как материалы, с высокой теплопроводностью углеродные нанотрубки, алмазные нанопорошки, чистые металлы, так и оксиды металлов.

Основной - базовой жидкостью, чаще всего, является вода, машинное масло, спирты, толуол, этиленгликоль, углеводороды, нефть и т. д.

Интерес к наножидкостям связан с тем, что их теплопроводность выше, чем у базовых жидкостей, и они могут быть использованы как теплоносители в различных устройствах.

Не меньший интерес к наножидкостям проявляет и фундаментальная наука, с целью изучения этих систем для выявления механизмов переноса тепла в них. Этой задаче отвечает изучение теплофизических свойств, и в частности теплопроводности наножидкостей.

В данной работе ставилась цель: выяснения состояния исследования теплопроводности наножидкостей; выяснения факторов, от которых она зависит; выявление методов, которыми пользуются исследователи для изучения влияния наночастиц на эффективный коэффициент теплопроводности наножидкостей; определение экспериментальных методов исследования. Анализируются методы исследования теплопроводности наножидкостей: метод нагретой нити, метод коаксиальных цилиндров, метод плоского слоя, как в стационарных, так и в нестационарных вариантах измерения.

Нами проведен обзор исследования теплопроводности наножидкостей, где базовыми жидкостями являются, как органические, так и неорганические жидкости. Приведена систематизация работ, где исследована теплопроводность наножидкостей, где в качестве добавок

используются высокотеплопроводные материалы: однослойные и многослойные углеродные нанотрубки, серебро, медь, золото и др.

Анализируются работы, где исследована теплопроводность наножидкостей с изменяющимися по размерам добавками наночастиц, с целью выяснения влияния размера частиц на эффективную теплопроводность наножидкостей.

Оценено и выяснено влияние одних и тех же наночастиц, но разной концентрации, формы частиц на поведение эффективной теплопроводности наножидкостей. Исследования показали, что теплопроводность наножидкости превышает теплопроводность базовой жидкости. Такое увеличение наблюдалось для наножидкостей с концентрацией наночастиц, превышающей 0.01%.

Проведен анализ литературных данных, с целью выяснения влияния температуры и давления на эффективную теплопроводность наножидкостей. Проведена работа по исследованию применимости различных теорий для описания поведения теплопроводности наножидкостей. Проведенные исследования показывают, что теплопроводность наножидкостей зависит от многих факторов, и для их досконального выявления требуются дальнейшие исследования теплопроводности.

## **ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $ZrO_2$ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ**

Трефилова А.Н., Просвирова А.О., Семенова Ю.Н., Хейфец О.Л.  
*Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Екатеринбург*  
*trefilova@mail.ru*

Известно, что свойства материала при обработке давлением зависят от времени обработки. Поэтому нами исследовано влияние времени обработки давлением в диапазоне 20-50 ГПа на изменения электрического сопротивления диоксида циркония. В работе исследованы электрические свойства порошковых образцов диоксида циркония с макроскопическим размером зерна и нанокристаллических образцов диоксида циркония с размерами кристаллитов 10, 12 и 54 нм.

Исследования последних лет показали, что исходный размер кристалла влияет не только на свойства изделия из наноматериалов. Обнаружено, что меняются такие характеристики как давления и температуры структурных фазовых превращений, модифицируются фазовые диаграммы. Поэтому исследования связанные с изучением

влияния размера кристаллитов на электрические свойства и фазовые переходы наноматериалов весьма актуальны.

Диоксид циркония относится к широко исследуемым и практически важным материалам. Практическая значимость работы связана с изучением электрофизических свойств диоксида циркония, выявлением областей структурной стабильности, влиянием размеров исходного порошка на свойства компактированного материала. Кроме того, важным является изучение динамики протекания процессов при высоких давлениях.

В работе исследованы электрические свойства порошковых образцов диоксида циркония с макроскопическим размером зерна и нанокристаллических образцов диоксида циркония с размерами кристаллитов 10, 12 и 54 нм при давлениях 20-50 ГПа в диапазоне температур 77 - 450 К.

При повышении давления в интервале 30-37 ГПа сопротивление всех образцов уменьшается на 3-4 порядка. Это давление соответствует известному фазовому переходу в орторомбическую фазу. Нами обнаружено, что при уменьшении размеров кристаллитов от 500 до 12 нм давление фазового перехода понижается. Однако при размере образца 10 нм давление перехода резко возрастает.

Показано, что время установления равновесных значений составляет сотни секунд.

В области давлений 42 - 44 ГПа, соответствующей фазовым переходам, при комнатной температуре для всех образцов наблюдается изменение знака экспоненциального коэффициента аппроксимирующей функции.

Для образца 12 нм при 37 ГПа при вводе и 35 ГПа при выводе давления наблюдаются максимумы характерных времен релаксации электросопротивления, что соответствует известному фазовому переходу в орторомбическую фазу.

Проведенные экспериментальные исследования выявили закономерности увеличения характерных времен релаксации сопротивления при приближении к точке фазового перехода, а также зависимость величины характерных времен релаксации от размеров кристаллитов.

*Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (грант № 16-02-01137)*

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ $\text{TiO}_2$ РАЗНОЙ МОРФОЛОГИИ

Карпович Н.Ф., Пугачевский М.А.

Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск  
knf1992@mail.ru

Найдены условия устойчивого автоклавного синтеза нанокристаллов  $\text{TiO}_2$  анатаза разной морфологии. Сферы (10-15 нм) были получены с использованием тетраизопропанола титана и триэтанолamina при температуре 120 °С в течение 24 ч, кубические частицы (20-30 нм) с добавлением олеиновой кислоты при температуре 250°С в течение 12 ч в условиях гидротермального синтеза. Проволоки длиной более 100 мкм и диаметром 50-100 нм получали при гидротермальной обработке наносфер анатаза в течение 24 ч в спиртовом растворе NaOH при температуре 170°С с дальнейшим промыванием полученного порошка в большом количестве водного раствора соляной кислоты. При выдержке наносфер анатаза в этих же условиях в течение 48 ч и более образуются игловидные формы частиц рутила.

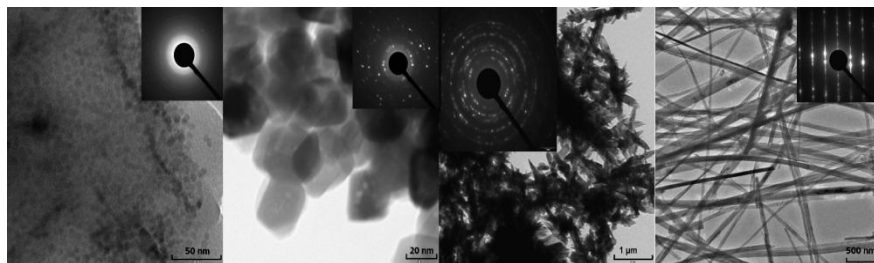


Рис. Кристаллы  $\text{TiO}_2$  синтезированные автоклавным синтезом при разных условиях

Фазовый состав и геометрические параметры конечного продукта определены методами ПЭМ и РФА. Электронная дифракция от синтезированных частиц представляет собой наложение соосных колец, межплоскостные расстояния которых соответствует фазе анатаза (ASTM: 21-1272). В присутствии олеиновой кислоты достигается как высокая кристалличность частиц кубической формы, так и их узкое распределение по размерам. Анализ дифракций позволил установить, что рост нанопроволок происходит в направлении [100]. По результатам РФА определили, что промежуточной фазой, которая формируется в процессе синтеза нанопроволок в автоклаве, при взаимодействии  $\text{TiO}_2$  со

спиртовым раствором гидроксида натрия, является  $\text{Na}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$  (ASTM: 14-277). В автоклаве под воздействием спиртового раствора  $\text{NaOH}$  связи  $\text{Ti-O-Ti}$  разрушаются и вместо них формируются связи  $\text{Ti-O-Na}$  и  $\text{Ti-OH}$ . В процессе промывки материала водным раствором соляной кислоты образование новых  $\text{Ti-O-Ti}$  связей сопровождается формированием слоистых и чешуйчатых структур. Вследствие дегидратации  $\text{Ti-OH}$  связей под воздействием водного раствора  $\text{HCl}$ , образуются связи  $\text{Ti-O-Ti}$  или водородные связи  $\text{Ti-O-H-O-Ti}$ . Длина связи между соседними атомами титана на поверхности уменьшается. Это приводит к сгибанию слоев и соединению противоположных концов слоя, что ведет к формированию стержневидной структуры. На поверхности нанопроволок обнаружена аморфная углеродная плёнка, обусловленная использованием тетраизопропанола титана в качестве прекурсора для получения наносфер оксида титана.

## **СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ ПУТЕМ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ**

Подболотов К.Б., Хорт А.А.

*Белорусский государственный технологический университет, Минск,  
Беларусь*

*[kirilbor@gmail.com](mailto:kirilbor@gmail.com)*

Наноразмерные частицы - высокодисперсные структурные образования с размерами, параметр которых хотя бы в одном измерении не превышает 100 нм. Размер частиц обуславливает уникальные особенности наноразмерных материалов, которые обладают необычными свойствами. Экзотермический синтез металлов и металлокомпозитов, в наноразмерной форме, представляет интересную научную задачу, решение которой позволит упростить технологию и удешевить их производство. В последнее время исследователи все больше внимания уделяют методу самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (SHS), и, в частности, синтезу горением растворов (CSS). Этот метод основан на протекании экзотермической окислительно-восстановительной реакции в золь-гель комбинации, полученной из растворов при испарении растворителя.

Для синтеза металлических материалов в качестве основных компонентов применялись окислители - нитраты металлов ( $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Co}$ ) и восстановители - карбамид ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ ), глицин ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ ), лимонная кислота

( $C_6H_8O_7$ ), гексаметиленetetрамин ( $C_6H_{12}N_4$ ). Для синтеза керамической фазы использовались нитраты алюминия и магния, а для восстановительной компоненты - аналогичные органические соединения. Для проведения синтеза материалов взяты различные отношения восстановителя к окислителю ( $\phi$ ), которые составляли от 0,8 до 2,0 для смесей синтеза металлов и от 0,8 до 1,5 для алюмосодержащих керамических фаз.

Растворы готовились путем растворения солей металлов и органического восстановителя в минимальном количестве воды при постоянном перемешивании. В полученный раствор добавлялся гидроксид аммония до  $pH = 6-7$ , после чего раствор подсушивали до состояния геля. Синтез проводился при температуре  $600\text{ }^{\circ}C$  путем помещения геля в нагретую печь в кварцевом стакане.

После прохождения синтеза, образцы извлекали из печи и анализировали методами рентгенофазового анализа (РФА) и электронной микроскопии (ЭМ).

При проведении исследований получены наноразмерные порошки металлов (Ni, Cu, Co). Фазовый состав получаемых материалов представлен металлами и примесями оксидов при  $\phi < 2$ . Для получения металлов оптимальными восстановителями являются глицин и гексаметиленetetрамин при  $\phi \geq 2$ . Полученные материалы имеют форму высокопористой пены со средним размером кристаллических образований 30–80 нм, которая легко дезагрегируется. Показано, что при использовании оптимальных восстановителей полученные материалы характеризуются достаточно высокой чистотой, развитой поверхностью ( $28-30\text{ м}^2/\text{г}$ ) и размерами частиц по данным рентгеноструктурного анализа 30–50 нм. Также получены наноразмерные металлкерамические композиции на основе керамических алюмосодержащих матриц и металлического никеля при термическом и микроволновом нагреве растворов. Установлено, что микроволновой нагрев является более эффективным, за счет быстрого и равномерного прогревания всего реакционного объема. При этом полученные металлкерамические композиции характеризуются более высокой степенью дисперсности в сравнении с материалами аналогичных составов, синтезированных с применением термического нагрева. Расчет по данным РФА области когерентного рассеяния показал, что ее размеры для полученных металлкерамических композиций, синтезированных с применением термического нагрева составляют: Ni – 31–32 нм,  $Al_2O_3$  – 39–40 нм. Для материалов, полученных при микроволновом нагреве размеры ОКР составили 27–28 и 34–36 нм для Ni и  $Al_2O_3$  соответственно.

Полученные материалы могут применяться для изготовления катализаторов, магнитных сорбентов и др.

# МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ МОРФОЛОГИЕЙ И РАЗМЕРНОСТЬЮ СУБМИКРОКРИСТАЛЛОВ ПОЛИМЕРНОГО $Tb(piv)_3$ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Фомина И.Г.<sup>1</sup>, Михин А.А.<sup>1</sup>, Герасимова В.И.<sup>2</sup>, Заворотный Ю.С.<sup>2</sup>,  
Кротова Л.И.<sup>3</sup>, Мишаков Г.В.<sup>3</sup>, Попов В.К.<sup>3</sup>, Баграташвили В.Н.<sup>3</sup>,  
Еременко И.Л.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва,  
fomina@igic.ras.ru, ilerem@igic.ras.ru

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, vis@srд.sinp.msu.ru,  
uncleura@raven.phys.msu.ru

<sup>3</sup>ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Москва, mgennadii@mail.ru,  
popov@laser.ru, victor.bagratashvili@gmail.com

Показано, что модернизированная установка RESS-100 (Thar Technologies Inc., RESS, Rapid Expansion of Supercritical Solution, Быстрое расширение сверхкритического раствора), разработанный подход, который можно рассматривать как комбинацию методов ОСА (Осаждение в Сверхкритическом Антирастворителе, SAS, Supercritical AntiSolvent precipitation) и СКА (СК стимулированной Атомизации, SAA,

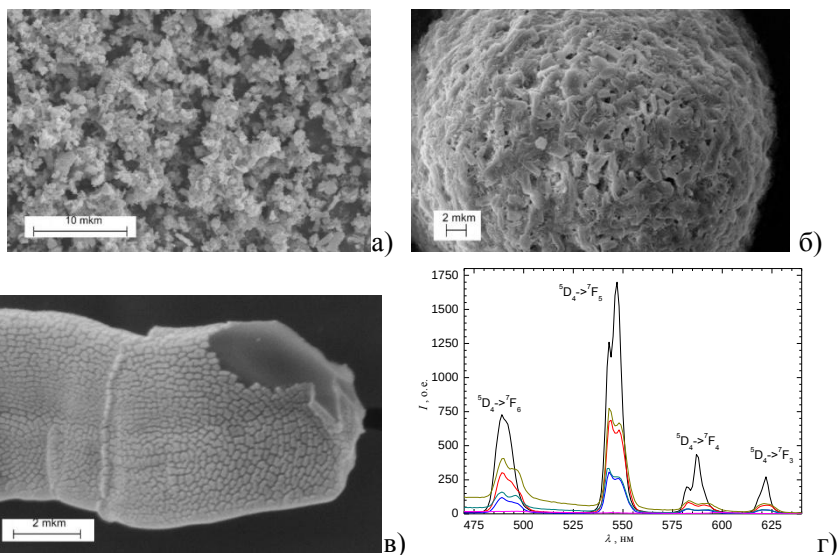


Рис. 1. СЭМ изображения морфологии 2: поликристаллы неправильной формы (а), сферы (б), трубки (в). Спектры ФЛ для 1 (—) и 2 (—); уменьшение диаметра Ферета [2] субмикрочастиц 2, приводит к уменьшению интенсивности их ФЛ (—, —, —, —),  $\lambda_{\text{воз}} = 380 \text{ нм}$  (г).



Supercritical Assisted Atomization), использование сверхкритического диоксида углерода (СК- $\text{CO}_2$ ) в качестве антирастворителя,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  в качестве органического растворителя и  $(\text{H}\pi\text{iv})_6\text{Tb}_2(\pi\text{iv})_6$  (1) в качестве исходного соединения в зависимости от параметров процесса позволяют получать субмикрокристаллы магнитно-люминесцентного координационного полимера  $\{\text{Tb}(\pi\text{iv})_3\}_n$  (2) [1] с контролируемым размером и морфологией (рис. 1).

*ИГФ, ААМ и ВИГ благодарны РФФИ (проект № 16-03-00924) и ЮСЗ и ИЛЕ благодарны РНФ (проект № 14-23-00176) за финансовую поддержку исследования.*

1. I. G. Fomina, Zh. V. Dobrokhotoва, et. al, Eur. J. Inorg. Chem., 2012, 3595.
2. W. H. Walton, Nature, 1948, №162, 329.

## ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА СДВИГОВОГО СЦЕПЛЕНИЯ И КОЭФФИЦИЕНТА МЕЖЧАСТИЧНОГО ТРЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИКИ

Чайка Э.В.

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина  
ceramics@mail.ru*

Нанокристаллические керамические порошки могут быть охарактеризованы коэффициентом сдвигового сцепления  $K$  и коэффициентом межчастичного трения  $\alpha$ . Значения этих коэффициентов зависят от природы материала, размера частиц, степени агрегации порошка, наличия пластифицирующих добавок. Коэффициент  $K$  характеризует прочность структурных элементов порошков: гранул, агрегатов и частиц порошка, а коэффициент  $\alpha$  указывает на механизм уплотнения. Такими механизмами, определяющими этапы уплотнения, являются перемещение и дробление агрегатов вначале процесса прессования, а затем перемещение и деформация частиц порошка.

Значения коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  определяются из уравнения прессования:

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2} = \alpha_i + \frac{K_i}{P}$$

путем отображения кривых уплотнения порошка в координатах:

$$\delta = \frac{1}{P}; y = \sqrt{\frac{3}{2} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2}},$$

где  $\rho$  – плотность спрессованного материала;  $P$  – давление изостатического прессования, МПа;  $K_i$  и  $\alpha_i$  – значения коэффициентов на  $i$ -ом этапе уплотнения.

Установлено, что для получения качественных прессовок следует использовать порошки, характеризующиеся меньшим значением  $K$  и большим значением  $\alpha$ . В этом случае образуется более однородная (без крупных пор) структура материала и повышается плотность прессовок. Так как свойства спеченной керамики определяются структурой и свойствами спрессованного материала, то расчетные значения коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  можно использовать для прогнозирования результатов спекания и оценки влияния на этот процесс изменений вносимых в технологические операции изготовления порошков.

На основании данных по холодному изостатическому прессованию агрегированных нанокристаллических порошков частично стабилизированного диоксида циркония был проведен расчет значений коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  для материалов, полученных при различных режимах обжига и дезагрегирующей обработки помолом.

Так повышение температуры обжига порошка с 700°C до 900°C привело к уменьшению коэффициента  $K$  с 780 МПа до 450 МПа и увеличению коэффициента  $\alpha$  с 1,2 до 1,7. Это сопровождалось повышением плотности прессовок и снижением давления прессования, при котором происходит смена механизмов уплотнения. Проведение помола после обжига привело к снижению коэффициента  $K$  с 780 МПа до 770 МПа и увеличению коэффициента  $\alpha$  с 1,2 до 1,5. Помол до и после обжига привел к усилению этого эффекта ( $K = 430$  МПа,  $\alpha = 1,6$ ).

В результате снижения коэффициента  $K$  наблюдалось повышение плотности и прочности спеченной керамики. У материала, прошедшего обработку помолом прочность увеличилась на 200 МПа до 900 МПа. При этом, чем больше изменение значений коэффициентов  $K$  и  $\alpha$ , тем существеннее наблюдаемое увеличение прочности.

Таким образом, значения коэффициентов  $K$  и  $\alpha$  могут служить количественными характеристиками изменений вносимых в технологический процесс изготовления порошков.

## МЕХАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Ворсина И.А., Григорьева Т.Ф., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А.,  
Восмериков С.В., Ляхов Н.З.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск  
grig@solid.nsc.ru*

Нанодисперсный диоксид кремния – один из перспективных материалов для формирования композитных структур органической и неорганической природы различного назначения. Он является структурно-активным веществом с развитой удельной поверхностью, обладает высокой адсорбционной способностью, повышенной адгезией. Наличие большого числа нескомпенсированных связей на поверхности частиц силиката определяет его повышенную реакционную способность.

Введение, например, в индустриальные масла, модификаторов на основе нано-SiO<sub>2</sub> существенно повышает триботехнические характеристики масел, их стабильность, коррозионные и вязкостные свойства [1]. Необходимо отметить, что диоксид кремния является перспективным наполнителем и при создании композитных биопрепаратов [2].

Механохимический метод формирования такого типа композитов является наиболее эффективным и экологически чистым. На примере механохимического взаимодействия в системе органические оптические изомеры – неорганические порошки (силикаты, оксиды металлов) было установлено, что подобные реакции осуществляются за счёт механохимического взаимодействия оптического изомера с активными центрами кислотного и основного характера, образующимися на поверхности частиц силикатов и оксидов металлов [3].

Поскольку структура поверхностного слоя вещества (органического, неорганического, полимера) на границах вещество – наполнитель определяет физико-химические, механические и прочие свойства композита, исследование характера связей вещество – наполнитель, образующихся в процессе формирования композита, актуальны и необходимы для понимания и оценки эффекта введения наполнителя.

На примере двухосновной дикарбоновой янтарной кислоты и полимеров: поли-N-винилпирролидона (ПВП) и полиамида (ПА-6) исследован процесс формирования композитных структур с нанодисперсным диоксидом кремния методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и электронной микроскопии высокого разрешения.

Установлено образование химической связи между компонентами образующихся композиционных материалов  $\text{нано-SiO}_2$  / органическая кислота (полимер).

Показано, что молекулы адсорбционной воды  $\text{нано-SiO}_2$  служат связующим звеном между носителем и кислотой (полимерами). Молекулы воды образуют достаточно прочные связи с основными поверхностными центрами  $\text{нано-SiO}_2$  и с гидроксилами карбоксильных групп кислоты. Взаимодействие  $\text{нано-SiO}_2$  с полиамидом ПА-6 подобно взаимодействию с органической кислотой. В случае полимера ПВП молекулы воды образуют водородные связи с основными активными центрами на поверхности  $\text{нано-SiO}_2$  и активными атомами кислородов карбонильных групп полимера.

#### **Список литературы:**

1. Струк В.А., Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф., Овчинников Е.В., Кравченко В.И. // Промышленность региона: проблемы и перспективы инновационного развития. Материалы республиканской научно-технической конференции, Гродно, 19-20 мая 2011 г., Гродно, Гр. ГУ им. Я. Купалы. 2001, С. 177-182.
2. Цendra О.М., Лобанов В.В., Гребенюк А.Г. // Материалы Первой Международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь-Россия-Украина», Минск, 2008 г. Минск: Беларуская наука, 2008. С. 619-620.
3. Ikekawa A., Nayaakawa S. // Сибирский химический журнал, 1991, вып. 5. С. 19-24.

### **ФОРМИРОВАНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ**

#### **ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ Cu-Zr, Cu-Ti**

Григорьева Т.Ф.<sup>1</sup>, Восмерилов С.В.<sup>1</sup>, Ворсина И.А.<sup>1</sup>, Удалова Т.А.<sup>1</sup>,  
Девяткина Е.Т.<sup>1</sup>, Ковалева С.А.<sup>2</sup>, Ляхов Н.З.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск,  
grig@solid.nsc.ru*

<sup>2</sup>*Объединенный институт машиностроения НАНБ, Минск, Беларусь,  
sveta\_kovaleva@tut.by*

Механокомпозиты широко применяются в промышленности в качестве прекурсоров для традиционных методов термического синтеза (в т. ч. и СВС). Вследствие большой плотности межфазных границ между исходными компонентами и чрезвычайно высокой концентрации дефектов на границах и в приграничных областях, они используются для

взаимодействия с внешними реагентами, например, восстановления оксидов в режиме горения при низких температурах.

В работе изучена возможность формирования механокомпозитов взаимодействующих металлов (Cu-Ti,  $\Delta H_{\text{смеш.}} \approx -17$  кДж/моль; Cu-Zr,  $\Delta H_{\text{смеш.}} \approx -30$  кДж/моль), для которых характерны высокие температуры плавления и образование интерметаллических соединений. Состав и морфология механокомпозитов исследованы методами рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), микрорентгеноспектрального анализа (МРСА).

Система Cu-20% Zr. Согласно равновесной диаграмме состояния в системе существуют несколько интерметаллидов и ограниченные области твердых растворов. По данным РФА после 30 минут МА дифракционные отражения циркония практически исчезают, а меди - существенно уширяются, но не изменяют своего положения, следовательно, формируется механокомпозит Cu/Zr, а не твердый раствор циркония в матрице меди. Области когерентного рассеяния (ОКР) меди составляют ~ 20 нм.

Электронно-микроскопические исследования в характеристических излучениях свидетельствуют о гомогенном распределении меди и циркония в механокомпозите Cu/Zr. По данным МРСА разница в локальных концентрациях элементов механокомпозита (30 мин МА) не превышает 9-12 мас.%. Согласно данным атомно-силовой микроскопии в структуре механокомпозита обнаруживаются области с повышенной твердостью, обогащенные цирконием до 35%, окруженные слоями более мягкой фазы, возможно, являющимися «зародышами» богатого медью интерметаллида, формирующегося на границе раздела в процессе МА.

В системе Cu-20% Ti также существуют несколько интерметаллидов и область твердых растворов. По данным РФА продуктов механохимического взаимодействия (10 мин МА) наблюдается резкое снижение интенсивности дифракционных отражений титана и их уширение, в то же время положение дифракционных отражений меди сохраняется неизменным, что свидетельствует о формировании механокомпозита Cu/Ti.

Из результатов МРСА следует, что гомогенное распределение титана достигается при МА 30 мин. Согласно данным АСМ структура композита Cu/Ti является двухфазной. Округлые частицы титана размером 10–20 нм равномерно распределены в матрице меди. Контраст и, следовательно, отличие в микромеханических свойствах (коэффициенте трения) частиц титана и матрицы значительно.

Кристаллиты матрицы имеют не округлую форму, в них присутствуют фрагменты граней. Размер зерна матрицы составляет 10-30 нм.

Проведенные исследования показали, что для взаимодействующих металлов (Cu-Ti, Cu-Zr) при механической активации могут быть получены композиты с гомогенным распределением наноразмерных компонентов (циркония и титана) в объеме пластичного металла (меди) без существенного взаимодействия между ними. Такие механокомпозиты являются перспективными прекурсорами для последующего химического взаимодействия, например, восстановления оксидов в режиме горения при низких температурах.

### **ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ**

Алымов М.И., Тихомиров С.А., Тарасов О.Д., Пахило-Дарьял И.О.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*  
alymov@imet.ac.ru

Получение и применение наноматериалов является одним из наиболее перспективных направлений в области создания новых материалов. Разнообразие принципиально новых характеристик этих материалов позволяет использовать их в различных отраслях промышленности, причем свойства созданных на их основе изделий во многом зависят от химического и фазового составов, размера и формы частиц. Нитриды металлов нашли разнообразные применения, начиная от тугоплавкой керамики (AlN, TaN, TiN) и износостойких покрытий (TiN, ZrN, CrN) до полупроводниковых устройств для оптоэлектроники (GaN, InN) и катализаторов (VN). Можно выделить следующие методы производства наноматериалов.: физическое испарение материала с последующей конденсацией из паровой фазы, электрический взрыв проводников, плазмохимический синтез, химическое и электрохимическое осаждение, механический размол в мельницах, разложение нестабильных соединений, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (CVC) и др. Методы получения нанопорошков основаны на процессах формирования зародышей новых частиц, роста зародышей и их объединения. Однако, процесс спекания образовавшихся частиц, наоборот, снижает дисперсность порошка. Как и оксиды металлов, нитриды металлов имеют оригинальные кристаллические решётки, что приводит к уникальным химическим и физическим свойствам.

Стандартные способы получения нитрида алюминия представлены ниже.

- Восстановлением  $Al_2O_3$  углем в атмосфере азота;
- азотирования (без доступа кислорода) алюминиевой пудры;
- пропускание через алюминий аммиака, когда получается водород и, в виде осадка, нитрид алюминия

Химико-металлургический метод позволяет получать порошки более узкого фракционного состава. Для получения высокодисперсного порошка нитрида алюминия был использован химико-металлургический метод исходными материалами для получения которого служили гидроксид алюминия ( $Al(OH)_3$ ), аммиачная селитра ( $NH_4 \cdot NO_3$ ) и порошок алюминия.

Съемка образцов для РФА проводилась на дифрактометре D/MAX-2500 фирмы «RIGAKU». Фокусировка по методу Брэгга – Брентано. Расшифровка дифрактограмм проведена с помощью специализированной программы Jade5 и базы данных PDF2.

Получен нанопорошок нитрида алюминия со средним размером частиц около 40 нм.

Следует отметить, что применение метода управляемых химических реакций позволяет получить как нитриды алюминия с различной молекулярной решёткой, так и оксинитриды алюминия.

## ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИК И ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ИЗ НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Болдин М.С.<sup>1</sup>, Нохрин А.В.<sup>1</sup>, Сахаров Н.В.<sup>1</sup>, Чувильдеев В.Н.<sup>1</sup>,  
Благовещенский Ю.В.<sup>2</sup>, Исаева Н.В.<sup>2</sup>, Шотин С.В.<sup>1</sup>, Трушин В.Н.<sup>1</sup>,  
Смирнова Е.С.<sup>1</sup>, Попов А.А.<sup>1</sup>, Ланцев Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,

Нижний Новгород, nohrin@nifti.unn.ru

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,  
yuriblag@imet.ac.ru

В качестве исходных материалов были использованы нанопорошки на основе карбида вольфрама, полученные методом плазмохимического синтеза и последующего восстановительного отжига, состоящие из смеси  $W_2C$ ,  $\beta$ -WC ( $WC_{1-x}$ ), W и  $\alpha$ -WC с преобладанием фазы  $\alpha$ -WC (более 95%), а также нанопорошки  $\alpha$ -WC с различным содержанием кобальта (6-10 вес.%), полученные осаждением соли кобальта из раствора с последующим восстановлением водородом. В этом же процессе в композицию вводились ингибирующие добавки VC, TaC,  $Cr_3C_2$ , которые

были синтезированы по той же схеме, что и  $\alpha$ -WC. Содержанием общего углерода в нанопорошках составляло  $C_{\text{общ}} = 6.12\text{--}6.35\%$  масс.

Спекание порошков осуществлялось с помощью метода свободного спекания в вакууме (вакуумная печь сопротивления ВС-16-22-У фирмы «ВакЭТО»), горячего прессования (установка для горячего прессования с индукционным нагревателем ОАО «ВНИИНМ») и методом электроимпульсного плазменного спекания (ЭИПС) (установка «Dr. Sinter model SPS-625» фирмы SPS SYNTEX Inc.). При помощи дилатометра, входящего в комплект установки ЭИПС, определялась зависимость усадки нанопорошков от температуры нагрева  $L(T)$ . Для анализа кинетики спекания зависимости  $L(T)$  преобразовывались в графики уплотнения  $\rho/\rho_{\text{th}}-T$ , где  $\rho_{\text{th}} = 15.77 \text{ г/см}^3$  – теоретическая плотность  $\alpha$ -WC. Энергия активации спекания определялась по углу наклона зависимости  $\ln[\ln[(\rho/\rho_{\text{th}})/(1-\rho/\rho_{\text{th}})]] - T_m/T$ , где  $T_m = 3143 \text{ К}$  – температура плавления  $\alpha$ -WC.

Показано, что малая насыпная масса и газы, адсорбированные на поверхности наночастиц, мешают достижению высокой плотности при спекании ультрамелкозернистых (УМЗ) твердых сплавов WC-Co. Для достижения её требуется дегазация при температурах ниже начала усадки, но в условиях протекания карботермической реакции. Это позволяет использовать нанопорошки WC и WC-Co с избыточным содержанием свободного углерода.

Показано, что при ЭИПС нанопорошков карбида вольфрама наблюдается два типа поведения – «быстрое» спекание с аномально низкими значениями энергии активации и «медленное» спекание, когда энергия активации зернограницной диффузии соответствует обычным значениям диффузии  $^{14}\text{C}$  в карбиде вольфрама. Отмечено, что указанные два типа поведения наблюдаются в материалах, которые после спекания имеют существенно различную структуру – в материалах первой группы наблюдается аномальный рост зерен, а в образцах второй группы формируется однородная УМЗ структура.

Показано, что образцы твердых сплавов, спеченные из нанопорошков карбидов имеют значительно более высокую твердость и более высокую трещиностойкость. С использованием плазмохимического синтеза и ЭИПС удастся получать образцы УМЗ карбида вольфрама и твердых сплавов WC-Co, механические свойства которых превосходят свойства материалов, получаемых вакуумным спеканием и горячим прессованием.

Установлено, что основные закономерности эволюции структуры при вакуумном спекании носят достаточно общий характер и являются общими как для обычного вакуумного спекания, так и для ЭИПС.



Отличительной особенностью метода ЭИПС является возможность спекания нанопорошков при более низких температурах, что способствует сохранению УМЗ структуры (одновременно с более высокой плотностью). Это становится возможным не только за счет существенного уменьшения характерного пути диффузионного массопереноса в УМЗ структуре, но и за счет «включения» дополнительного механизма массопереноса, связанного с неравновесными границами зерен в УМЗ материалах.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №15-33-21007) и Минобрнауки РФ.*

## МЕХАНИЗМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОВОГО АЗОТИРОВАНИЯ НАНО- И МИКРОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г., Зеленский В.А.,  
Трегубова И.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
alymov@imet.ac.ru*

Азотирование порошков железа проводилось химико-термической обработкой в кварцевой трубчатой печи в потоке аммиака при пониженных температурах в диапазоне 160–500 °С. В экспериментах использовались нанопорошки железа, полученные разработанным авторами химико-металлургическим методом, и микронные порошки карбонильного железа марки ВС (рис. 1).

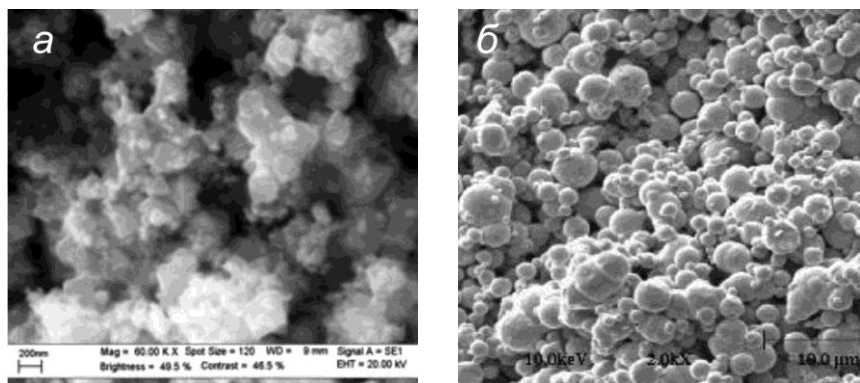


Рис. 1. Микрофотографии азотированных нанопорошка (а) и микropорошка (б) железа.

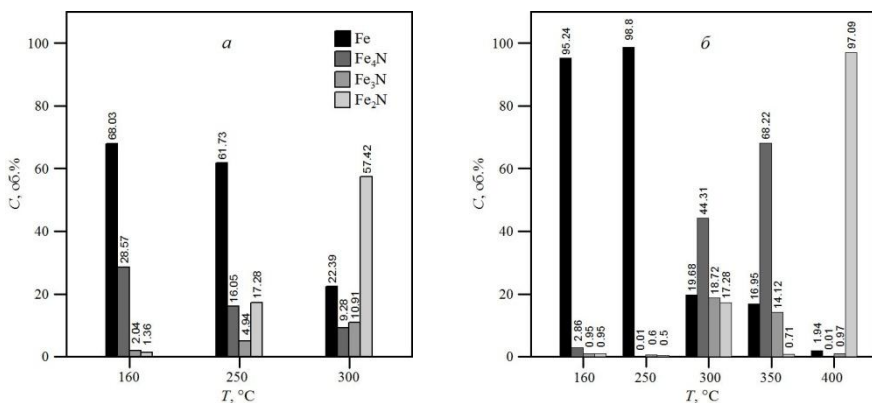


Рис. 2. Фазовый состав синтезированных нанопорошков (а) и микропорошков (б) в зависимости от температуры азотирования. Время азотирования – 5 часов.

Результаты серии экспериментов по азотированию микро- и нанопорошков железа при фиксированном времени процесса, равном 5 часам, и разных температурах представлены на рис. 2. Данные рентгенофазового анализа показывают, что синтез нитридов железа существенно эффективнее происходит в порошках, состоящих из более мелких частиц. В нанопорошках заметное содержание нитридных фаз наблюдается уже при температуре азотирования 160 °С. С ростом температуры процесса происходит замещение низших нитридов железа высшими:  $\text{Fe}_4\text{N} \rightarrow \text{Fe}_3\text{N} \rightarrow \text{Fe}_2\text{N}$ . Процесс газового азотирования нанопорошков железа оказывается более эффективным, чем азотирование порошков с частицами микронных размеров. Это позволяет существенно понизить температуру и время азотирования, что является привлекательным для многих технологических приложений.

## МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ МАГНИТОТВЁРДОГО СПЛАВА $\text{MnAlSi}$

Алымов М.И., Миляев И.М., Зеленский В.А., Юсупов В.С.,  
Анкудинов А.Б., Миляев А.И.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

Магнитотвёрдые сплавы системы марганец – алюминий являются перспективным материалом для производства постоянных магнитов, на которых возможно получение высоких значений коэрцитивной силы  $H_c$  и максимального энергетического произведения  $(\text{BH})_{\text{макс}}$ . (свыше 200 кА/м и 50 кДж/м<sup>3</sup> соответственно) при достаточно удовлетворительных значениях

остаточной индукции  $B_r$  ( $\sim 0,6$  Тл). Учитывая, что магнитотвёрдые MnAl сплавы по своим магнитным гистерезисным свойствам более чем вдвое превосходят магнитотвёрдые бариевые и стронциевые ферриты, которые занимают более 60% в объёме производства постоянных магнитов, можно однозначно утверждать, что исследование этих сплавов с целью разработки промышленной технологии их производства является актуальной задачей. Следует отметить, что магнитотвёрдые MnAl сплавы достаточно интенсивно исследовали в 70-х годах [1], но разработать промышленную технологию их производства не удалось из-за трудностей, связанных с их пластической деформацией, которая обеспечивает высокие гистерезисные свойства. В настоящее время в США, Южной Корее и ряде других технологически развитых странах вновь возвращаются к исследованиям этих сплавов на новой технологической основе [2]. Ясно, что разработка промышленной технологии производства перспективных магнитотвёрдых MnAl сплавов потребует систематических исследований как самих магнитных гистерезисных свойств в различных структурных и агрегатных состояниях, так и их пластических свойств.

В рамках данной работы рассматриваются первые результаты исследований магнитных гистерезисных свойств порошков сплава 71Mn-28,2Al-0,8C (в вес. %) после различных режимов термообработки. Порошки исследуемого сплава получали путём дробления и тонкого помола слитка, выплавленного в открытой индукционной печи. Для измерений магнитных гистерезисных свойств порошки с добавкой клея прессовали на ручном прессе в разъёмной матрице с внутренним диаметром 13,6 мм при давлении 600 МПа. Прессовки после высыхания клея имели достаточную прочность для измерений в гистерезисграфе Permagraph.

Измерение магнитных гистерезисных свойств ферромагнитной метастабильной  $\tau$ -фазы, полученной после закалки сплава от  $1100^\circ\text{C}$  в воде, проводили в зависимости от температурно-временных параметров. Температуру отжига закалённой  $\varepsilon$ -фазы варьировали от  $300$  до  $800^\circ\text{C}$  с временами отжига от 15 минут до 2,5 часов. Дополнительный тонкий помол в течение 1 часа  $\tau$ -фазы после отпуска при  $600^\circ\text{C}$  переводит её в немагнитное состояние. После вторичного отжига  $\tau$ -фаза вновь переходит в высококоэрцитивное состояние. Максимальная полученная величина  $H_{cm}$  составляла более 320 кА/м.

### Литература

1. Алымов М.И., Миляев И.М., Нурисламов А.Х., Юсупов В.С. Магнитотвёрдые сплавы на основе системы Mn-Al //Цветные металлы, 2015, № 1, с. 91-96.
2. Obi O., Burus L., Chen Y., Fitchorov T., Kim S., Hsu K., Heiman D., Lewis L.H., Harris V.G. Magnetic and structural properties of heat-treated high-moment mechanically alloyed MnAlC powders //Journal of Alloys and Compounds, 2014, v/ 582, pp. 598-602.

# ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ $\text{AgNO}_3$ С РАЗНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ pH

АЛЫМОВ М.И., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г., Зеленский В.А.,  
Трегубова И.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
alymov@imet.ac.ru*

Морфология частиц серебра, получаемых методом жидкофазного химического восстановления, зависит от условий проведения процесса [1,2]. Синтез порошков серебра проводился на основе раствора нитрата серебра, в качестве восстановителя использовалась аскорбиновая кислота, а для доведения pH растворов до заданных значений добавлялся аммиак. Синтез проходил в герметическом сосуде с выдержкой при температуре 100 °С в течение 30 мин. Установлено, что при  $\text{pH} < 4$  и  $\text{pH} > 9$  образуются анизотропные частицы с огранкой. В диапазоне  $5 < \text{pH} < 8$  формируются микросферы, представляющие собой плотноупакованные агрегаты огромного числа наночастиц серебра (рис. 1).

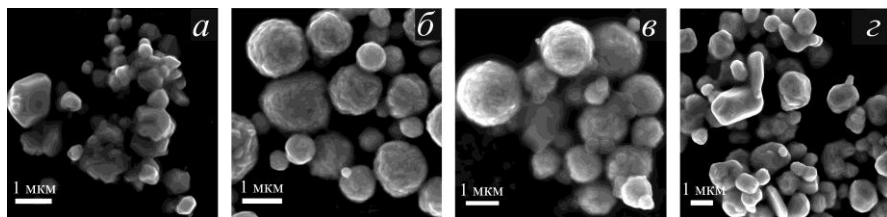


Рис. 1. РЭМ-изображения частиц Ag, синтезированных при  $\text{pH} = 2$  (а), 5(б), 8 (в) и 11(г).

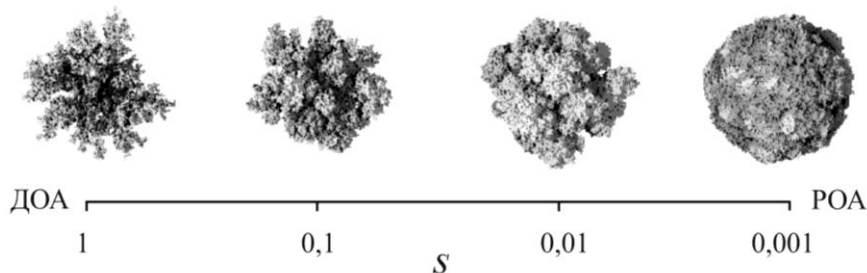


Рис. 2. Морфология агрегатов в зависимости от коэффициента прилипания  $s$  кластеров.

Процессы самосборки частиц за счет агрегации находящихся в растворе нанокластеров серебра могут проходить лишь в определенном

интервале рН, когда дзета-потенциал частиц не очень велик по абсолютной величине, и силы кулоновского отталкивания не преобладают над ван-дер-ваальсовым притяжением. Результаты компьютерных расчетов (рис. 2), проведенных от режима диффузионно-ограниченной агрегации (ДОА) до режима реакционно-ограниченной агрегации (РОА), показывают, что рост наноструктурных сферических частиц происходит в условиях, близких к РОА.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН №1.8П.*

1. L. Suber, I. Soni, E. Matijević, D.V. Goia. Preparation and the mechanisms of formation of silver particles of different morphologies in homogeneous solutions. Journal of Colloid and Interface Science, 2005, v. 288, pp. 489-495.
2. В.А. Зеленский, М.И. Алымов, И.В. Трегубова, А.Б. Анкудинов, И.А. Залетова. Получение нанопорошка серебра с частицами пластинчатой формы. Физика и химия обработки материалов, 2013, №1, с. 65-68.

### **КОРУНДОВАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ФОРМОВАНИЯ**

Берш А.В.<sup>1</sup>, Беляков А.В.<sup>3</sup>, Мазалов Д.Ю.<sup>1</sup>, Соловьев С.А.<sup>1</sup>, Судник Л.В.<sup>2</sup>,  
Федотов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Всероссийский научно-исследовательский технологический институт  
ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка, Москва,  
1117731@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
lsudnik@tut.by*

<sup>3</sup>*Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, Москва,  
av\_bel@bk.ru*

Среди разнообразных методов достижения высоких характеристик изделий важнейшими являются применение наноматериалов и нанотехнологий, в частности технологий получения нанопорошков. По сравнению с обычными порошками микронного размера нанопорошки обладают большей адгезионной и аутогезионной активностью, что повышает склонность к агрегированию и создает проблемы при формовании заготовок из нанопорошков, что затрудняет получение плотной нанокерамики [1].

В работе использовали нанопорошок моногидроксида алюминия (бемит) полученный гидротермальным синтезом из порошка алюминия [2]

и нанопорошки оксида алюминия разного фазового состава, произведенные различными методами: прокаливанием бемита, импульсным электрическим взрывом проволоки в атмосфере азота с кислородом, гидролизом листового алюминия и плазмохимическим методом. Прессование осуществляли статическим одноосным, гидродинамическим и взрывным методами.

Нагревание заготовок из бемита сопровождается фазовыми превращениями, приводящими к объемным изменениям в сумме до 36 %, что позволяет получить пористую керамику, представляющую интерес для применения в качестве катализаторов, мембран, теплоизоляционных материалов. Полученная керамика является не только нанокристаллической, но и нанопористой. После обжига при 1300 °С пористость достигает 50%. Статическим прессованием получали заготовки с относительной плотностью до 65-73 %, взрывным до 84-89 % в зависимости от типа применяемых нанопорошков оксида алюминия. Достижение более высокой плотности прессовок свидетельствует о значительном снижении сил трения между частицами порошка в условиях взрывного сжатия. Структура спеченных образцов мелкозернистая и более изотропная (менее текстурирована), т. к. частично устраняется анизотропия, связанная с ориентацией частиц при одноосном сжатии. При взрывном прессовании значительная доля подводимой к заготовке энергии идет на измельчение частиц порошка и создание в них дефектов структуры. Поэтому применение взрывного прессования снижает температуру спекания на 150-250 °С. Формование взрывом позволяет повысить микротвердость и трещиностойкость керамики по сравнению со статическим одноосным прессованием в 1,2-1,4 раза. Установлено, что высокоэнергетическое воздействие на формовочную массу, содержащую  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , приводит при спекании к снижению температуры  $\gamma \rightarrow \alpha$  перехода в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на 100-150 °С. Образование зародышей  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  при высоких сдвиговых деформациях во время взрывного прессования ускоряет процесс фазового перехода и снижает его температуру. Определены параметры кинетического уравнения  $\gamma \rightarrow \alpha$  перехода  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в зависимости от количества затравок  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии №14.613.21.0004 от 22.08.2014 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI61314X0004)*

**Литература:** 1. Беляков А. В. Проблемы получения плотной нанокерамики // Новые огнеупоры. -2009. - № 4. - С. 109-115. 2. Патент РФ № 2278077 по заявке на изобретение № 2005121562 от 11.07.2005 г. «Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и водорода» / Мазалов Ю.А., Берш А.В., Иванов Ю.Л. // 20.06.2006.

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЧАСТИЧНОЙ ПАССИВАЦИИ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА НА ИХ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ НА ВОЗДУХЕ

Алымов М.И.<sup>1</sup>, Анкудинов А.Б.<sup>2</sup>, Зеленский В.А.<sup>1,2</sup>, Рубцов Н.М.<sup>1</sup>,  
Сеплярский Б.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка, nmrubtss@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,  
alymov@imet.ac.ru*

Металлические нанопорошки, полученные химическими методами, обычно являются пирофорными, т.е. способны к самовозгоранию при контакте с воздухом из-за высокой химической активности и большой удельной поверхности. Чтобы обеспечить безопасность последующей обработки и хранения нанопорошков их пассивируют. До сих пор не существует надёжных научно обоснованных моделей процесса пассивации металлических нанопорошков.

Целью работы является экспериментальное исследование закономерностей воспламенения и горения тонких слоёв нанопорошков железа. Основная масса экспериментов была проведена на порошках, насыпанных слоем толщиной 1 мм. Впервые определены зависимости критических условий воспламенения и горения нанопорошков железа от времени пассивации. Для оценки степени пассивации и определения кинетики горения непассивированных и частично пассивированных нанопорошков железа применялась цветная скоростная киносъемка.

В работе для экспериментальных исследований процессов воспламенения и пассивации использовали нанопорошки железа, полученные химико-металлургическим методом. Для получения металлического нанопорошка гидроксид железа восстанавливали в печи в течение 1 ч при 400 °С в потоке водорода в реакторе. Для пассивации нанопорошка железа в том же самом реакторе использовали аргон с добавкой воздуха в количестве 3%. Пассивацию проводили при комнатной температуре, единичные эксперименты при 0 °С. Время пассивации варьировали в интервале от 0 до 60 минут.

Показано что при 20 °С непассивированный порошок сгорает уже на стадии извлечения лодочки из реактора. При температуре 0 °С непассивированный порошок имеет существенно увеличенные времена воспламенения и горения.

Изучалось влияние степени пассивации на количество первичных центров воспламенения и время появления первого центра воспламенения. Количество первичных центров и время их появления

непосредственно связаны с временем пассивации: чем больше время пассивации, тем меньше количество первичных центров горения. Наличие первичных очагов реакции свидетельствует о различной химической активности различных участков поверхности как непассивированного, так и частично пассивированного нанопорошка. Показано, что время появления первого центра воспламенения резко увеличивается с увеличением времени пассивации.

Волны горения на поверхностях нанопорошка железа не видны в темноте, что свидетельствует о протекании реакции горения при сравнительно низкой температуре.

Установлено, что средняя скорость двумерной волны реакции не зависит от времени пассивации и её величина определяется скорее всего теплопроводностью образца. Рентгенофазовый анализ показал, что после сгорания непассивированный образец содержит оксиды железа и заметное количество металлического железа, в то время как нанопорошки железа, пассивированные в потоке 3% воздух + Ar более 6 минут после хранения в бьюксе с притёртой пробкой в течение двух недель, содержат только металлическое железо. Следует обратить внимание на тот факт, что образцы нанопорошка толщиной более 1 мм требуют намного более длительного времени пассивации.

*«Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 16-13-00013)»*

## **СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НАНОДОБАВКАМИ ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ**

Гурьянов А.М.<sup>1</sup>, Лебедев В.М.<sup>2</sup>, Лебедев В.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Самарский государственный технический университет, Самара*

<sup>2</sup>*Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова, Гатчина*  
*gurjanovam@mail.ru*

Применение наноматериалов в качестве добавок в цементосодержащих материалах направлено на корректировку свойств конечного продукта и связано с влиянием нанодисперсных частиц в процессе гидратации цемента на формирование структуры цементного камня на наноуровне.

Наноматериалами техногенного происхождения являются шламы, образующиеся в результате процессов водоумягчения или химического осаждения твердой фазы при очистке сточных вод промышленных предприятий. Условия образования шламов вписываются в концепцию нанотехнологии золь-гель, что позволяет отнести их к нанотехногенному



сырью. Применение шламов в качестве добавок, а также комплексных добавок на основе шламов в сочетании с поверхностно-активными веществами, приводит к улучшению реологических свойств цементосодержащих материалов, повышению прочности и водостойкости, уменьшению водоцементного соотношения и в совокупности к увеличению их долговечности.

В данной работе методом малоуглового рассеяния нейтронов проведено исследование структуры на наноуровне как образцов цементных композиций, модифицированных нанодобавками техногенного происхождения, так и самих нанодобавок. В качестве добавок техногенного происхождения были использованы шламы, образующиеся в процессе реагентной очистки сточных вод на промышленных предприятиях энергетики, черной и цветной металлургии. Шламы отбирались на конечной стадии их образования и по своему химическому составу имели преобладание карбонатного или алюмощелочного компонента.

Измерения проводились на дифрактометре "Мембрана-2", установленном на реакторе ВВР-М Петербургского института ядерной физики им. Б.П. Константинова (г. Гатчина). Длина волны нейтронов  $\lambda = 0,3$  nm при ширине линии  $\Delta\lambda/\lambda = 0,3$ . Диапазон передаваемых импульсов  $q$  от  $0,03 \text{ nm}^{-1}$  до  $0,8 \text{ nm}^{-1}$ . Рассеянные на образцах нейтроны регистрировались 41-канальным  $^3\text{He}$ -детектором в интервале углов  $-2^\circ \leq \theta \leq +2^\circ$ . Интенсивности полученных экспериментальных спектров малоуглового рассеяния для исследованных образцов имеют степенную зависимость от передаваемого нейтронного импульса  $I(q) \propto q^{-n}$ , что характерно для фрактальных структур.

Сечения рассеяния нейтронов  $\sigma(q)$ , приведенные к единице объема образца и единичному телесному углу, являющиеся функциями переданного импульса  $q$ , получались из экспериментальных спектров рассеянных нейтронов. Из полученных экспериментальных данных для сечений рассеяния нейтронов восстанавливались распределения рассеивающих объектов в приближении однородных сфер.

Определялись структурные параметры образцов (фрактальная размерность, распределение рассеивающих частиц по размерам). Установлено, что в распределении шламовых частиц по размерам исследованных образцов имеется определенная существенная нанодисперсная составляющая.

Показано, что применение рассмотренных нанодобавок (особенно комплексных в сочетании с поверхностно-активными веществами) позволяет целенаправленно влиять на протекание процесса гидратации цемента и формирование свойств цементного камня, структурные параметры гидратированных цементных композиций. Отмечена определенная зависимость реологических свойств цементных композиций от структурных параметров (фрактальной размерности, распределения частиц по размерам).

## **МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ** **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

### **СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОЗДАНИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ МОРОЗОУСТОЙЧИВЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Цыренов Б.О., Смирнягина Н.Н., Дашеев Д.Э., Халтаров З.М.  
*Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ*  
*bulatzsk@gmail.com*

Все фуллерены имеют двенадцать пятиугольников и разное количество шестиугольников, которое и определяет форму молекулы. Наиболее известным представителем фуллеренов является  $C_{60}$ . Существуют так же высшие фуллерены, имеющие большее количество атомов углерода  $C_{70}$ ,  $C_{72}$  и т.д. с увеличением на два атома.

Одним из наиболее эффективных способов получения фуллеренов остается электродуговой синтез. В Институте физики им. Л.В. Киренского СО РАН Чуриловым Г.Н. была разработана и изготовлена установка позволяющая синтезировать фуллерены при атмосферном давлении. Разработанная методика выгодно отличается тем, что в ней для синтеза не требуется пониженное давление. Как следствие этого, уменьшается себестоимость фуллеренов, что в свою очередь способствует дальнейшему развитию исследований фуллеренов и их соединений. Исследования показали, что оптимальными параметрами для синтеза фуллеренов являются: расход гелия - 3 л/мин; давление гелия -  $10^5$  Па; ток дуги 190 А, частота - 44 кГц, расход воды на охлаждение 10 л/мин. При этих параметрах максимальный выход фуллеренов - 10%, причем выход  $C_{60}$  составлял 70%,  $C_{70}$  - 26%, высших - около 4%.

В данный момент ведутся работы по оптимизации синтеза фуллеренов и использованию фуллереносодержащих смесей для модификации строительных материалов. Была проведена серия экспериментов по изучению влияния давления на выход и состав фуллеренов, получаемых в процессе распыления графитовых электродов электрической дугой. График зависимости приведен на рис.1. По данным рентгенофазового анализа выполненного на дифрактометре D2 Phaser, фирмы Bruker, при повышении давления наблюдается увеличение как кристаллической фазы, так и увеличение выхода высших фуллеренов. При этом уменьшаются фазы соответствующие нанотрубкам и кристаллическому графиту.

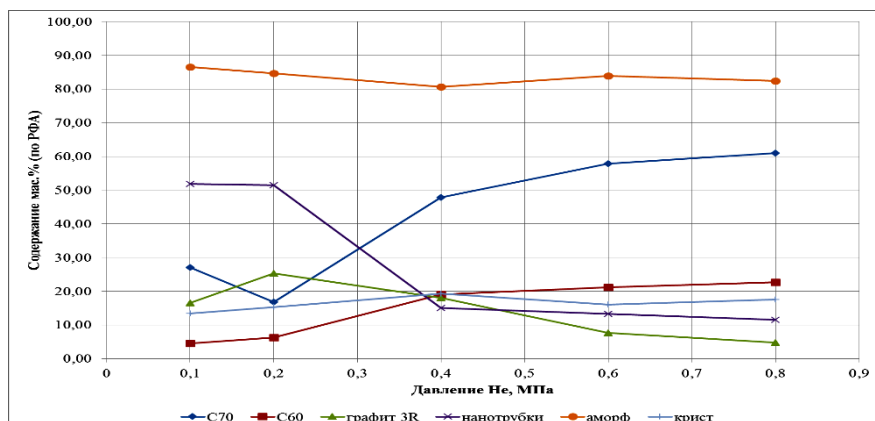


Рис.1. Зависимость выхода и состава фуллеренов от давления

Введение углеродного наномодификатора в количестве 0,01% от массы цемента приводит к увеличению прочности на 10%, а в количестве 0,001% - на 35%. При введении углеродного наномодификатора в цементную матрицу происходит изменение фазового состава, структуры и физико-механических свойств цементного камня. Углеродный наномодификатор изменяет структуру воды затворения, создавая вокруг своих частиц направленно ориентированные гидратные оболочки, которые приводят к изменению реологических характеристик цементной пасты. Кроме того, частицы углеродного наномодификатора служат в качестве центров кристаллизации продуктов гидратации цемента, что ускоряет процессы гидратации и твердения цемента, особенно в начальные сроки твердения.

## ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АЭРОЗОЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОМ МНОГОАЗОРНОМ ГАЗОРАЗРЯДНОМ ГЕНЕРАТОРЕ

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

Московский физико-технический институт, Долгопрудный  
efimov.aa@mipt.ru

Синтез наночастиц в импульсно-периодическом газовом разряде является одним из наиболее перспективных методов для получения аэрозольных наночастиц. Высокая химическая чистота и малый размер (менее 10 нм) синтезируемых наночастиц являются отличительными

особенностями и преимуществами данного метода. В текущей реализации данный метод содержит и ряд недостатков, одним из которых является низкая массовая производительность синтеза наночастиц порядка 10 мг/ч. Вследствие этого в последние годы внимание исследователей направлено на поиски путей повышения массовой производительности синтеза. Существует два принципиальных подхода направленных на повышение массовой производительности синтеза в импульсно-периодическом газовом разряде. Первый подход основан на использовании высокой частоты следования разрядных импульсов вплоть до 25 кГц, а второй базируется на использовании множество последовательно включенных разрядных пар электродов. В данной работе оба подхода объединены в одной установке, называемой импульсно-периодический многоазорный газоразрядный генератор. Технические характеристики генератора представлены в таблице 1.

Таблица 1. Технические характеристики импульсно-периодического многоазорного газоразрядного генератора аэрозольных наночастиц.

| № п/п | Параметр                                       | Значение            |
|-------|------------------------------------------------|---------------------|
| 1.    | Число разрядных электродов                     | до 24 шт.           |
| 2.    | Частота следования разрядов                    | от 10 Гц до 2,5 кГц |
| 3.    | Напряжение зарядки емкостного накопителя       | от 0,1 до 20 кВ     |
| 4.    | Емкость накопителя                             | 12 нФ               |
| 5.    | Расход рабочего газа                           | до 300 л/мин        |
| 6.    | Массовая производительность синтеза наночастиц | до 9 г/ч            |

Разработанный импульсно-периодический многоазорный газоразрядный генератор содержит 12 последовательно включенных пар разрядных электродов. Межэлектродные промежутки всех пар электродов располагаются равномерно в объеме газоплотной разрядной камеры. Электроды используются в форме цилиндров диаметром 6-10 мм. Импульсный газовый разряд формируется одновременно во всех последовательно включенных межэлектродных промежутках посредством управляемого включения разряда емкостного накопителя энергии, заряженного до заданного напряжения с помощью зарядного устройства. В процессе импульсно-периодических разрядов в газовых межэлектродных промежутках производится обдув каждой пары электродов направленным потоком газа со скоростью порядка 15 м/с, что обеспечивает закалку и удаление из межэлектродного пространства продуктов электрической эрозии электродов в виде аэрозольных наночастиц.

Разработанный генератор позволяет синтезировать наночастицы оксидов металлов с характерными размерами первичных частиц в диапазоне 5-10 нм и размерами их агломератов порядка 50 нм. Максимальная массовая производительность синтеза до 9 г/ч достигнута при синтезе в атмосфере воздуха наночастиц оксида олова.

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

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА  
ФОРМИРОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ  $\text{Fe}_3\text{O}_4$**   
Анучина М.М.<sup>1</sup>, Кривцов Г.Г.<sup>2</sup>, Макунин А.В.<sup>1</sup>, Овченков Е.А.<sup>1</sup>,  
Панкратов Д.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Научно-исследовательский институт вакцин и сывороток  
им.И.И. Мечникова, Москва, Россия  
[pankratov@radio.chem.msu.ru](mailto:pankratov@radio.chem.msu.ru)

Одним из приоритетных направлений развития современной нанонауки в последние годы является создание и исследование свойств магнитных наноматериалов. Вследствие широкой распространенности железа в природе (минералы, руды, ткани биологических объектов, ферменты, и т.д.) научный и прикладной интерес исследователей направлен на изучение смешановалентного оксида данного элемента – магнетита. Широкий круг применения нано- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  в различных областях медицины (например, в качестве контрастного материала или средства доставки лекарственных препаратов), промышленности (сенсоры, постоянные магниты и пр.), а также в качестве сорбционных материалов (очистка воды от красителей, органических веществ и т.п.) связан с его уникальными магнитными свойствами. Несмотря на разнообразие методов синтеза нано- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (золь-гель метод, синтез в мицеллах, микроволновой синтез, термолиз) наиболее простым и экономически выгодным считается метод совместного соосаждения солей железа (II) и (III) в соотношении 1:2 в среде  $\text{NH}_4\text{OH}$  с последующей стабилизацией наночастиц в растворе поверхностно-активными веществами (ПАВ) - метод Массарта [1]. Известно, что модификация данного метода путем подбора таких условий синтеза как варьирование природы (ПАВ), позволяет контролировать размеры, морфологию и свойства образующихся частиц магнетита.

В настоящей работе изучали влияние природы ПАВ и условий синтеза на размер, морфологию и магнитные свойства наноразмерного

$\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Для этого синтезировали препараты нано- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  методом Массарта в отсутствие ПАВ и с использованием в качестве ПАВ таких природных полиэлектролитов как гуминовые вещества (ГВ) и хитозан. Кроме того наночастицы магнетита синтезировали посредством естественной коррозии металлического железа в водных растворах ГВ ("in situ") [2]. Высушенные препараты нано- $\text{Fe}_3\text{O}_4$  изучали методами DLS, СЭМ, РФА, ТГА, магнитной восприимчивости и мессбауэровской спектроскопии. Показано, что варьируемые в работе условия синтеза в основном влияют на структурные свойства, морфологию и размеры частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , тогда как их магнитные свойства от указанных условий зависят незначительно.

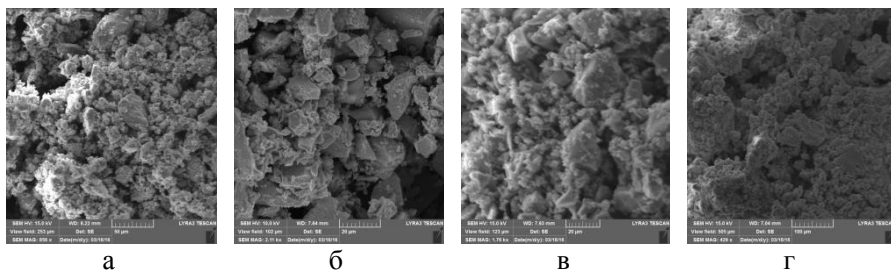


Рис. СЭМ образцов  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  синтезированных методом соосаждения в а) воде; растворе б) хитозана; в) ГВ и г) коррозией металла "in situ".

1. R. Massart // IEEE Trans. Magn., 1981, V. Mag-17, № 2. p. 1247–1248.
2. Д.А. Панкратов, М.М. Анучина // Ж. физ. химии, 2017, том 91, № 2, DOI:10.7868/S0044453717020224 (в печати).

*Работа выполнена при поддержке РНФ - проект №16-14-00167.*

## РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ТУГОПЛАВКИХ КАРБИДОВ

Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И., Благовещенская Н.В.  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва

Карбиды переходных металлов IV-VI групп обладают рядом экстремально высоких свойств, важных для практического применения. Особенно актуальны они сейчас в связи с интересом со стороны аэрокосмической отрасли. Повышение качества изделий из тугоплавких карбидов и совершенствование методов их получения связано с использованием наноразмерных порошков. Наиболее эффективными методами получения таких порошков являются плазмохимических синтез

(ПХС) и высокоэнергетический размол. При ПХС в зависимости от используемого сырья возможно получение целевого карбида в одну стадию, либо получив предварительно нанопорошки сложного фазового состава в результате низкотемпературного печного процесса синтезировать нужный однофазный продукт. Высокоэнергетический размол позволяет регулировать дисперсность материалов. Другие свойства меняются незначительно или не меняются совсем. ПХС предоставляет возможность регулировать дисперсность, фазовый состав, содержание углерода, а низкотемпературный печной синтез кроме этих свойств позволяет рафинировать порошки от кислорода. Карбиды IV-V групп получают в одну стадию при использовании соответствующих галогенидов. Состав карбидов определяется условиями процесса – соотношением C:Me, H:Cl, температурой струи, расходом сырья, условиями смешения реагентов. Для карбидов IV группы из-за широкой области гомогенности возможно получение составов в диапазоне  $Me_{0,5-1,0}$ . Карбиды V группы имеют две карбидные фазы и при ПХС могут быть получены полукарбиды, монокарбиды и обе фазы одновременно в требуемом соотношении. Содержание свободного углерода при этом в продуктах может регулироваться с точностью до 0,1% масс. При используемых режимах ПХС диапазон регулирования среднего размера частиц карбидов составляет 50-20 нм, а для наиболее тугоплавких и менее 10 нм. При синтезе карбидов VI группы невозможно получение требуемого карбида в одну стадию (это относится и к карбиду ванадия). Продуктами процесса при полном восстановлении сырья является смесь фаз. Условия печного синтеза выбирают таким образом, что целевая фаза является основным (или единственным) продуктом. При этом в процессе регулируется также содержание углерода – общего и свободного и кислорода. При температурах выше 800<sup>0</sup>C кислород, имеющийся в карбиде в какой-либо форме реагирует с углеродом и удаляется из материала в виде CO-CO<sub>2</sub>, пропорционально обедняя его по углероду.

При измельчении карбидов микронного размера методом высокоэнергетического размол порошки исходной крупностью 2-10 мкм средний размер частиц в результате менее 0,1 мкм. При использовании планетарной мельницы фирмы Retsch в твердосплавных стаканах с твердосплавными размольными телами в среде этилового спирта в течение 2 часов удельная поверхность порошков карбида тантала составляла 4,9 м<sup>2</sup>/г, а карбида хрома 8,5 м<sup>2</sup>/г. При повторном измельчении в том же режиме  $S_{уд}$  составила 10,5 и 25,4 м<sup>2</sup>/г соответственно. Измельчение в валковых мельницах, применяемых в твердосплавной отрасли можно применять и для измельчения нанопорошков. Так,

твердосплавные смеси WC-6%Co с удельной поверхностью  $6 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\sim 60 \text{ нм}$ ) после измельчения в течение 72 часов имели  $S_{\text{уд}}=12 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\sim 30 \text{ нм}$ ).

Производительность существующих лабораторных установок ПХС составляет до  $0,5\text{-}1 \text{ кг/час}$ , печи для низкотемпературного синтеза примерно такая же. Лабораторные мельницы известных немецких фирм имеют существенно меньшую производительность.

Различия в форме частиц (сфероидизированные в случае ПХС и осколочные при размоле) могут иметь значение для последующих пределов.

Как следует из вышеизложенного, оба метода позволяют регулировать дисперсность нанопорошков карбидов. Другие свойства нанопорошков можно изменять в широких пределах методом ПХС в сочетании с низкотемпературной печной обработкой.

## **ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ $\text{Al}_3\text{Ti}$ НА ОСНОВЕ СИЛУМИНА $\text{AK12M2MgH}$**

Комаров А.И., Комарова В.И., Орда Д.В.

*Объединенный институт машиностроения НАНБ, Минск, Беларусь  
dmitry\_orda@mail.ru*

Перспективным направлением повышения свойств алюминиевых сплавов, включая литейные, является разработка на их основе композиционных материалов (КМ) путем армирования порошками тугоплавких соединений – карбидов, оксидов, нитридов, боридов, а также интерметаллидов типа  $\text{Al}_x\text{Ti}_y$  [1–4]. Согласно проведенному анализу, для модифицирования расплавов в большинстве случаев используются микрочастицы этих соединений. Целью настоящей работы является синтез комплексного наноразмерного наполнителя, содержащего упрочняющую фазу  $\text{Al}_3\text{Ti}$  и корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), исследование воздействия полученного модификатора на структуру и трибомеханические свойства силумина  $\text{AK12M2MgH}$ .

Синтез наполнителя  $\text{Al}_3\text{Ti-Al}_2\text{O}_3$  осуществлялся из шихты, включающей микропорошки  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}$ , методом газофазного осаждения (CVD) в атмосфере аммиака и водорода [3, 4]. Исследование структурно-фазового состояния наноструктурированного наполнителя и КМ проводилось методами рентгеноструктурного анализа, металлографии и СЭМ. На рис. 1, а приведен фрагмент дифрактограммы продукта синтеза. Видно что он представлен фазами  $\text{Al}_3\text{Ti}$ ,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и не прореагировавшим  $\text{Al}$ . Согласно выполненным оценкам эффективный размер частиц этих



фаз составляет соответственно 70, 30 нм, что согласуется с данными СЭМ (рис. 1, б).

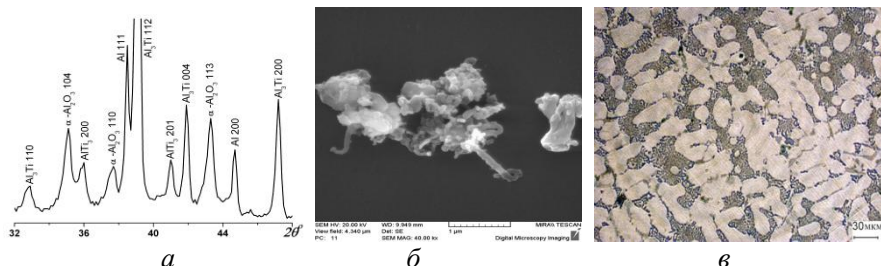


Рис. 1. Фрагмент дифрактограммы (а), СЭМ-изображение (б) продукта синтеза, микроструктура КМ на основе силумина АК12М2МгН (в)

Показано, что включение в расплав АК12М2МгН синтезированного нанонаполнителя в количестве 3 мас.% сопровождается диспергированием структурных составляющих не менее 2–3 раз (рис. 1 в), что обуславливает повышение микротвердости на 10–14%, снижение коэффициента граничного трения в 2,6–2,8 раза, повышение износостойкости в 8–9 раз и расширение диапазона нагрузок до 2-х раз по сравнению с базовым сплавом.

### Литература:

1. Бродова, И.Г. Синтез алюминиевых композитов с наноразмерными частицами карбида и борида титана / Бродова И.Г., Уймин М.А., Астафьева В.В., Котенков П.В., Попова Е.А., Яблонских Т.И. // Письма о материалах, Т.3. – 2013. – с. 91-94.
2. Keshavamurthy R. Microstructure and mechanical properties of Al7075-TiB2 in-situ composite/R. Keshavamurthy, Sadananda Mageri, Ganesh Raj, B. Naveekumar, Prashant M Kadakol and K. Vasu / Research Journal of material sciences, November 2013, Vol. 1 (10), p. 6–10.
3. Комаров, А.И. Синтез наноструктурированных тугоплавких наполнителей, их влияние на структуру и свойства силуминов / А.И. Комаров // Перспективные материалы и технологии: монография: в 2 т. / под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: УО "ВГТУ", 2015. – 2 Т. – Гл. 12. – С. 202–223.
4. Комаров А.И. Синтез карбидо-корундового наполнителя и его воздействие на структуру и свойства поршневого сплава АК12М2МгН / А.И. Комаров, В.И. Комарова, Д.В. Орда // Механика машин, механизмов и материалов, 2016. - №1 (34). – с. 81-86.

## ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПОТОКАХ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

Синайский М.А., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Кирпичёв Д.Е.,  
Литвинова И.С., Цветков Ю.В.

*Институт металлургии и материаловедения РАН им А.А. Байкова, Москва  
ms18@mail.ru*

Дисперсный состав нанопорошков является их важнейшей характеристикой и определяет возможность их дальнейшего использования при решении научных задач и в практических приложениях. В данной работе осуществлено исследование дисперсного состава нанопорошков различных типов материалов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ; W, Cu; TiN, TiCN, W-C), синтез которых был реализован при участии разных макромеханизмов (пар-жидкость-кристалл и пар-кристалл) при различных параметрах проведения плазмохимического процесса. Синтез выбранных объектов был реализован на плазмохимической экспериментальной установке (патент РФ № 2311225) с использованием электродугового плазмотрона мощностью до 25 кВт, сырья в разном агрегатном состоянии и плазменных реакторов различного типа.

Для получения информации о первичных частицах использовались методы СЭМ и ПЭМ, метод тепловой десорбции БЭТ – для оценки среднего размера частиц, методы лазерного светорассеяния – для определения индекса агрегации частиц, проведено исследование ОКР рентгеновского излучения, отработана методика фракционной классификации методами центрифугирования и седиментации в жидкой среде. С помощью программного комплекса ImageScore M проведена статистическая обработка полученных микрофотографий, получены гистограммы распределения, функция распределения и основные характеристики – средний размер и дисперсия.

Было проведено исследование влияния типа сырья, конструктивных и технологических особенностей на дисперсный состав получаемых порошков. Установлено, что тип используемого дисперсного сырья в плазмохимическом процессе не влияет на параметры распределения. Увеличение температуры стенки реактора приводит к увеличению среднего размера частиц и дисперсии распределения, а также может приводить к спеканию и изменению дисперсных характеристик получаемого продукта. Установлено оптимальное расстояние закалочной струи от линии смешения дисперсного сырья с плазменной струей. Изменение параметров закалки влияет также и на фазовый состав получаемых нанопорошков. Было установлено, что значение индекса агрегации для нанопорошков в большинстве случаев находится в

диапазоне 1,5÷3,0. Для некоторых объектов и процессов их получения обнаружено присутствие частиц микронного диапазона размеров в получаемых нанопорошках (в количестве до 25 % масс.). Изучена морфология и элементный состав типовых частиц, определены возможные механизмы их формирования. Предложены решения для организации процесса, исключающие их образование.

Обнаружено, что логарифмически нормальная функция распределения частиц по размеру наиболее достоверно описывает все исследуемые объекты для всех механизмов формирования частиц в широком диапазоне дисперсности получаемых нанопорошков независимо от параметров проведения процесса и организации течения газодисперсного потока в плазменном реакторе. Предположительно, установленное логнормальное распределение частиц по размерам определяется логнормальным распределением наночастиц по времени их пребывания в зоне роста. Установлена взаимосвязь между средним значением и дисперсией для исследуемых объектов. Определены корреляции между параметрами функций распределения и условиями проведения плазменных процессов, и установлены обобщенные закономерности для описания и прогнозирования дисперсного состава нанопорошков в плазменных процессах.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант РФФИ №16-29-01045 оф\_м)*

## **КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЛИГАНДАМИ**

Никитина Н.А., Голосная М.Н., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*nnikitina1719@gmail.com*

Нанокластеры золота, стабилизированные лигандами, нашли широкое применение во многих областях, таких как нанотехнологии, электроника, катализ, медицина благодаря уникальным физико-химическими свойствами [1]. Также они характеризуются строго определенным атомным составом и строением, благодаря чему возможно сопоставить наблюдаемые параметры с составом, в отличие от наночастиц. Нанокластеры, стабилизированные тиолатными (SR) или фосфиновыми (PR<sub>3</sub>) лигандами, описываются единой формулой  $[L_sAu_nX_m]^q$  [2], где кластер Au<sub>n</sub> стабилизирован m электроноакцепторными лигандами X (SR или Hal) или s слабосвязанными блокирующими лигандами L (PR<sub>3</sub>). Однако взаимодействие этих групп с ядром различно. Цель данного исследования заключалась в определении

влияния лиганда на структуру, стабильность, электронные, оптические и химические свойства исследуемых соединений.

Структура и свойства нанокластеров  $\text{Au}_{20}(\text{XCH}_3)_{16}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) и  $[\text{Au}_4(\text{dmpmp})_2\text{X}_2]^{2+}$  ( $\text{dmpmp}$ –бис(дифенилфосфинометил)фенилфосфин) ( $\text{X}=\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{CH}_3, -\text{SCH}_3, -\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$ ) были исследованы методом DFT/PBE. Расчеты были выполнены в программах «Природа» и «NWChem».

Для кластеров с электроноакцепторными лигандами  $\text{Au}_{20}(\text{XCH}_3)_{16}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) была найдена наиболее стабильная геометрия из 5 возможных изомеров. Для всех лигандов, его структура образована ядром  $\text{Au}_7$ , состоящим из двух тетраэдров, объединенных общей вершиной, а в состав оболочки входят октамерное кольцо, один тройной и два одинарных скрепочных фрагмента. Разница энергий ВЗМО–НСМО уменьшается в ряду:  $-\text{SCH}_3 > -\text{SeCH}_3 > -\text{TeCH}_3$ , это свидетельствует о том, что наибольшей электронной стабильностью обладает кластер, стабилизированный тиолатными лигандами. Проведено моделирование устойчивости кластеров в растворителе и под влиянием температуры. В обоих случаях стабильность кластеров понижается в ряду  $-\text{SCH}_3 > -\text{SeCH}_3 > -\text{TeCH}_3$ . Потенциал ионизации уменьшается, и энергия сродства к электрону повышается в ряду  $\text{Au}_{20}(\text{SCH}_3)_{16}, \text{Au}_{20}(\text{SeCH}_3)_{16}, \text{Au}_{20}(\text{TeCH}_3)_{16}$ . Можно заключить, что  $\text{Au}_{20}(\text{SeCH}_3)_{16}$  и  $\text{Au}_{20}(\text{TeCH}_3)_{16}$  более склонны к реакциям окисления. Поэтому было рассмотрено взаимодействие кислорода с данными кластерами.

Установлено, что тип лиганда  $\text{X}$  в целом мало влияет на строение  $[\text{Au}_4(\text{dmpmp})_2\text{X}_2]^{2+}$  ( $-\text{C}\equiv\text{CH}, -\text{CH}_3, -\text{SCH}_3, -\text{F}, -\text{Cl}, -\text{Br}, -\text{I}$ ), но определяет электронные свойства кластеров. В зависимости от типа  $\text{X}$ , разница энергий ВЗМО–НСМО уменьшается в ряду:  $-\text{F} > -\text{Cl} > -\text{Br} > -\text{C}\equiv\text{CH} > -\text{CH}_3 > -\text{I} > -\text{SCH}_3$ . На основании расчетов,  $[\text{Au}_4(\text{dmpmp})_2(\text{C}\equiv\text{CH})_2]^{2+}$  был определен как подходящий прекурсор, из которого возможно получить другие кластеры по реакции лигандного обмена. В реакциях окисления  $\text{O}_2$  обнаружены супероксидные, пероксидные и оксидные комплексы, последние являются наиболее стабильными. Также обнаружен фрагмент  $\text{OON}_{(s)}$ , являющийся активным радикалом в каталитических процессах. Показано, что кластер с фторидными лигандами является наиболее реакционноспособным.

*Работа подержана грантом Ведущей Научной школы РФ НШ-8845.2016.3.*

### Литература

1. Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е., Шестаков А.Ф. Успехи химии 11 (2015) 1114.
2. H.Hakkinen. In Metal Nanoparticles and Nanoalloys (Frontiers of Nanoscience, Vol. 3). (Eds R.Johnston, J.Wilcoxon). Elsevier, Amsterdam (2012) 129.

## ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ $\text{Li}^+$ -ДОПИРОВАННОГО ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасев Н.С.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,*

*Иваново, butman@isuct.ru, ovchinnikovnl\_1972@mail.ru,*

*workingfish1992@lenta.ru*

В последнее время интенсивно развиваются исследования по созданию новых экологически безопасных полифункциональных наноматериалов на основе интеркалированных слоистых систем. Среди этих систем особое место занимают интеркалированные слоистые алюмосиликаты, в частности монтмориллонит (ММ), строение которого характеризуется трехслойным пакетом (2 : 1): два слоя кремнекислородных тетраэдров, обращенные вершинами друг к другу, с двух сторон покрывают слой алюмогидроксильных октаэдров. Силикатные слои заряжены отрицательно, а положительные зарядокompенсирующие ионы (противоионы) могут перемещаться в 2D-межслоевом пространстве. Не малый интерес проявляется к так называемым пилларным (или столбчатым) алюмосиликатам, содержащим в межслоевом пространстве наночастицы оксидов различных металлов. Эти материалы могут использоваться для получения принципиально новых твердых электролитов с ионной проводимостью, что является одним из приоритетов при создании твердотельных топливных элементов, миниатюрных аккумуляторов, сенсоров, топливных элементов, эффективных преобразователей энергии, термоионных эмиттеров и др. В качестве исходной матрицы, как правило, выбирается природный монтмориллонит (ММ), выделяемый из бентонитовых глин.

Самыми распространенными интеркалирующими агентами являются полигидроксокомплексы алюминия, которые могут быть получены рН-контролируемым гидролизом солей алюминия. Наиболее хорошо изучена интеркаляция ионов Кеггина  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  ( $\text{Al}_{13}$ ). Методы гидротермального синтеза в реакторе под давлением позволяют получать высшие гидролитические формы поликатионов алюминия - «гигантские» ионы  $[\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{18+}$  ( $\text{Al}_{30}$ ) - аддукты ионов Кеггина и гидроксида алюминия.

Целью данной работы является систематическое изучение электропроводящих свойств ММ при последовательной электролитической функционализации его природной и пилларной форм посредством допирования ионами  $\text{Li}^+$ .

Методика создания твердых электролитов с литиевой проводимостью включает три основных этапа – (1) расширение межслоевого пространства посредством интеркаляции крупноразмерных

полигидроксокомплексов металлов, (2) создание прокаливанием слоисто-столбчатой матрицы с развитым поровым пространством и большой площадью удельной поверхности и (3) допирование нанополостей ионами лития. Для изученных  $Al_{13}$ - и  $Al_{30}$ -пилларных образцов ММ проводимость по ионам лития оказалась на несколько порядков выше электропроводности природного монтмориллонита. Наличие ансамбля пилларов в межслоевом пространстве обеспечивает ускоренную диффузию ионов лития по их поверхности и соответственно повышенную электрическую проводимость. Проводя сравнение электролитических свойств  $Li^+$ -допированного пилларного монтмориллонита с наиболее известными литиевыми твердыми электролитами следует отметить, что их проводимости становятся сопоставимыми, начиная с температур выше  $100^{\circ}C$ . Можно предвидеть, что варьирование типов полигидроксокомплексов-интеркалянтов и 2D-матриц позволит значительно улучшить электролитические свойства допированных пилларных материалов.

Кроме того, показано, что метод импедансной спектроскопии оказывается чувствительным к химическим превращениям поликатионов  $Al_{13}$  и  $Al_{30}$  (через промежуточную бемитоподобную модификацию в форму  $\gamma-Al_2O_3$ -пилларов) в межслоевом пространстве ММ при формировании слоисто-столбчатой структуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-01016 а)*

## **СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМЕ Cu-Pd**

Попов А.А.<sup>2</sup>, Плюснин П.Е.<sup>1,2</sup>, Шубин Ю.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*  
*salanar@mail.ru*

Интерметаллидные сплавы обладают специфическими физико-химическими свойствами, которые существенно отличаются от свойств неупорядоченных сплавов того же элементного состава – твердых растворов. Атомная и электронная структура активных частиц определяет адсорбционные свойства поверхности и каталитические свойства материала, поэтому, благодаря особенностям кристаллических и электронных структур интерметаллических соединений, исследования в данном направлении обладают высоким потенциалом для создания новых каталитических систем. Актуальность решаемой задачи связана с тем что,

несмотря на очевидный прогресс в области разработки методов приготовления биметаллических катализаторов, сохраняется масса нерешённых проблем по повышению их эффективности и стабильности. Биметаллические медно-палладиевые сплавы являются перспективными катализаторами в реакциях низкотемпературного окисления CO [1], селективного гидрирования алкинов, электрохимического окисления и выделения водорода. Активность и стабильность таких катализаторов могут регулироваться соотношением компонентов в сплаве и, кроме этого, заданием степени сверхструктурного упорядочения (дальнего порядка) в кристаллической решетке активных биметаллических частиц.

Термическое разложение координационных соединений-предшественников при сравнительно низких (100–400 °C) температурах является удобным способом получения наноразмерных биметаллических систем [2]. В качестве таких предшественников могут выступать твердые растворы и смеси комплексных соединений с общей формулой  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]_x[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_{1-x}(\text{NO}_3)_2$ .

В докладе представлены результаты работ по синтезу и исследованию наноразмерных сплавов в системе Cu-Pd. Проведенные исследования процессов разложения соединений-предшественников позволили подобрать условия для получения однофазных неупорядоченных сплавов в системе Cu-Pd. Синтезирован широкий ряд твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$ , где  $x=0.4\div 0.8$ . Методом РФА исследованы процессы формирования упорядоченных наносплавов и их структурно-фазовых превращений. Изучена динамика сверхструктурного упорядочения в результате термической обработки. Показана возможность получения наноразмерных интерметаллидов с различной степенью дальнего порядка (сверхструктурного упорядочения).

Методом пропитки по влагоёмкости соединения-предшественники были нанесены на поверхность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В результате термической обработки были получены наноразмерные биметаллические частицы неупорядоченных твердых растворов  $\text{Cu}_x\text{Pd}_{1-x}$ , закрепленных на поверхности оксидного носителя. Исследованы процессы формирования упорядоченных наносплавов на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Изучено влияние высоких температур на процессы агломерации и роста изолированных частиц наносплавов, закреплённых на развитой поверхности носителя.

1. Fagen Wang, Kunfeng Zhao, Haojie Zhang, et.al. // Chemical Engineering Journal 242 (2014) 10–18
2. Y. V. Shubin , P. E. Plyusnin, M. R. Sharafutdinov // Nanotechnology 23 (2012) 405302.

## «ЗЕЛЁНЫЙ» СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОКА ЛИМОНА: РОЛЬ pH

Полякова Н.Ю.

*ЦИОП, ФГБОУ ВО Первый МГМУ им. И.М. Сеченова Минздрава России,  
Москва, nataliya.yu.polyakova@gmail.com*

В настоящее время наночастицы золота (НЧЗ) активно применяются в различных областях науки и техники [1]. Получение наночастиц с использованием природных реагентов является важным шагом на пути к уменьшению вредного влияния химических производств на экологию. По аналогии с популярным синтезом, основанным на применении цитрата натрия [2], мы рассмотрели получение НЧЗ с использованием природного источника лимонной кислоты и её солей – сока плодов лимона. Уже существуют публикации о синтезе НЧЗ с использованием экстрактов цитрусовых фруктов [3], но ещё не изучено влияние кислотности среды в процессе синтеза на размер и форму получающихся частиц, и, следовательно, на их оптические свойства. Поэтому в данной работе мы получили НЧЗ из растворов  $\text{HAuCl}_4$ , используя сок лимона и устанавливая разный pH (2,5, 3, 5, 7, 9) в начале синтеза. Затем определили размер частиц методом просвечивающей электронной микроскопии и изучили их оптические спектры поглощения.

Установлено, что лимонный сок является эффективным восстановителем и стабилизатором, пригодным для синтеза НЧЗ. Для синтеза стабильных коллоидов НЧЗ в реакционную смесь необходимо добавлять NaOH для повышения pH, как минимум, до 3. Впервые установлено, что изменение pH реакционной среды в синтезе с использованием сока лимона позволяет получать НЧЗ с контролируемыми размерами и формой: сферические частицы со средними диаметрами 5-11 нм, а также частицы других форм (эллипсоиды, икосаэдры, пластинки в форме треугольников). В зависимости от морфологии НЧЗ изменяются их оптические спектры поглощения. Наиболее узкие пики плазмонного резонанса с максимумами при длинах волн 524 нм и 521 нм наблюдаются в спектрах образцов, синтезированных при pH 7 и 9, соответственно. Монодисперсные НЧЗ с размерами  $8,0 \pm 1,5$  нм и  $8,5 \pm 2,5$  нм формируются в синтезе с использованием лимонного сока при pH 5 и 7, соответственно. Наличие у полученных НЧЗ интенсивного плазмонного резонанса, а также использование в синтезе природного нетоксичного реактива (лимонного сока), позволяет рассматривать полученные частицы в качестве перспективных наноразмерных меток, например, для маркирования и визуализации клеточных культур.

### Литература:

1. Н.Г. Хлебцов. Квантовая электроника, 2008, 38, 6, 504-529.
2. J. Turkevich, P.C. Stevenson, J. Hillier. Discuss. Faraday Soc., 1951, 11, 55-75.
3. M.V. Sujitha, S. Kannan. Spectrochim. Acta Mol. Biomol. Spectrosc., 2013, 102, 15–23.



## ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛЕННОЙ ХИМИИ» К СИНТЕЗУ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ

Митрофанов А.А., Оленева П.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
mitofanov\_a@icloud.com*

На протяжении последних десятилетий, полупроводниковые нанокристаллы, в особенности селенида кадмия, демонстрирующие зависящие от размера оптические свойства, привлекают большое внимание как в фундаментальных исследованиях, так и практических приложениях [1].

В большинстве публикаций, наночастицы CdSe синтезируют при температура около 200°C с использованием триоктилфосфиноксида в качестве растворителя и триоктилфосфина в качестве стабилизирующего агента, которые являются высокотоксичными для окружающей среды.

Был разработан новый простой и экологичный способ получения полупроводниковых нанокристаллов селенида кадмия в высококипящем растворителе посредством введения порошка селена в раствор олеата или стеарата кадмия. Был осуществлен систематический комплексный подход к изучению процесса синтеза наночастиц селенида кадмия в условиях возникающих реагентов для определения механизма образования данных частиц и его зависимости от варьируемых параметров синтеза: источников кадмия, жирной кислоты и температуры.

Полупроводниковые нанокристаллы на основе селенида кадмия были успешно синтезированы при различных температурах. Кристаллическая структура синтезированных частиц была проанализирована с помощью рентгенофазового анализа. Оптические свойства были исследованы с помощью спектроскопии поглощения и люминесцентной спектроскопии.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ Рентгенодифракционные методы исследования и Оптические и лазерные методы исследования вещества.

1. Tian Z.H. et al. Intensification of nucleation stage for synthesizing high quality CdSe quantum dots by using preheated precursors in microfluidic devices // Chem. Eng. J. Elsevier B.V., 2016. Vol. 302. P. 498–502.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$

Грибов П.А., Матвиенко А.А.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск  
gribov\_pavel@mail.ru, matvienko@solid.nsc.ru*

В процессе твердофазной химической реакции обычно происходит образование твердого продукта с новой кристаллической структурой. Механизм структурного превращения определяет морфологию продукта реакции и оказывает существенное влияние на кинетику реакции. Если реакция включает несколько стадий, то появляется возможность влиять на морфологию конечного продукта реакции, контролируя фазовый состав промежуточных продуктов.

Целью настоящей работы было детальное изучение стадийности термического разложения декагидрата оксалата иттрия и исследование влияния условий реакции на морфологию и структуру продукта реакции на каждой стадии. В работе были использованы следующие методы исследования: оптическая и сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрия, рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы.

Было определено, что термическое разложение состоит из двух стадий: дегидратация и термолиз оксалата. Было изучено влияние различных условий дегидратации до гексагидрата на его структуру и морфологию. Рентгенофазовый анализ показал, что в зависимости от условий дегидратации получается смесь продуктов различного состава. При низких давлениях паров воды (нагревание на воздухе) преимущественно образуется гексагидрат с триклинной структурой, при высоких (закрытый контейнер, 85°C, 100 ч) - с моноклинной.

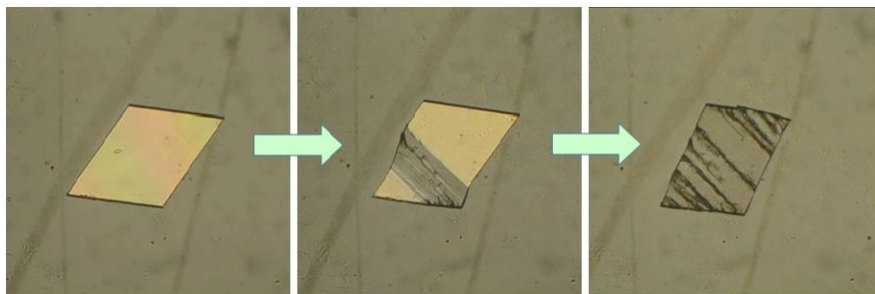
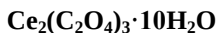


Рисунок 1. Изменение формы кристалла  $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$  в процессе дегидратации на воздухе.

Также было обнаружено, что структурные превращения при дегидратации в обоих случаях имеют сдвиговый (мартенситный) характер, признаком чего является изменение формы исходного кристалла, наблюдаемое в эксперименте (рисунок 1). В рамках феноменологической теории мартенситных фазовых превращений были предложены механизмы структурной стадии. Были определены ориентационные соответствия между фазами, плоскости и направления однородной сдвиговой деформации, перемещающей атомы из позиций исходной структуры в позиции конечной.

Далее были определены последующие стадии термического разложения и продукты, получающиеся на каждой из них. Также были найдены условия получения оксида иттрия, обладающего наибольшей дисперсностью.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ



Масленников Д.В.<sup>1</sup>, Матвиенко А.А.<sup>1,2</sup>, Сидельников А.А.<sup>1</sup>, Чижик С.А.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск

daniel@solid.nsc.ru

Оксид церия (IV) – очень интересный материал с точки зрения его практического применения. Области применения  $\text{CeO}_2$  очень разнообразны, основными среди них являются производство высокоэффективных полирующих средств, керамики, использование в катализе (в том числе в качестве трёхмаршрутных катализаторов в автомобильных двигателях), в твердооксидных топливных элементах в качестве электролита, а также в медицине и биохимии в качестве антиоксиданта. Естественно, что в различных областях требуются различные текстурные характеристики данного оксида, т.е. различный размер частиц, пористость, удельная площадь поверхности, морфология и т.д. Целью данной работы являлось изучение возможности управления текстурными характеристиками оксида церия (IV), полученного при термическом разложении прекурсора  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . Было показано, что термическим разложением  $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  имеется возможность получать  $\text{CeO}_2$  в виде псевдоморфозы (т.е. с сохранением размера и формы кристаллов предшественника), поэтому контроль морфологии конечного продукта  $\text{CeO}_2$  может осуществляться уже на стадии роста

кристаллов прекурсора. Были разработаны методики выращивания кристаллов прекурсора различных размеров и габитуса.

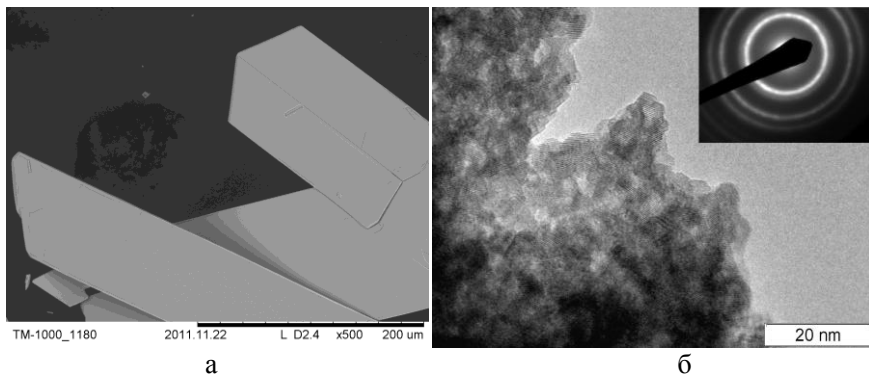


Рис 1.  $\text{CeO}_2$ , образующийся в виде псевдоморфозы (а). По данным ПЭМ псевдоморфоза состоит из разориентированных частиц, имеющих размер около 5-6 нм (б).

Показано, что условия дегидратации оказывают значительное влияние на фазовый состав и морфологию промежуточных продуктов, что приводит к изменению скорости последующего окислительного термоллиза и текстурные характеристики оксида церия. В результате термического разложения был получен диоксид церия с минимальным размером частиц 5-6 нм (Рис.1)) и площадью удельной поверхности  $140 \text{ м}^2/\text{г}$ . Было исследовано влияние температуры отжига на текстурные характеристики полученного оксида.

*Работа выполнена при поддержке гранта НШ-8390.2016.3*

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ КОНДЕНСАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ВВЕДЕНИЕМ Ni И БЕЗ ВВЕДЕНИЯ Ni**

Николаев Н.С.<sup>1,2</sup>, Черепяхин А.В.<sup>2</sup>, Дудник А.И.<sup>1,2</sup>, Чурилов Г.Н.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Сибирский федеральный университет, Красноярск

<sup>2</sup>ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск

Хорошо известно применение порошков каталитически активных металлов (Ni, Pd и др.), используемых в качестве ускорителей процессов окисления углеродных веществ.[1]

Образовавшийся при синтезе фуллеренов углеродный конденсат (УК) содержит аморфный углерод и фуллереновую смесь (6-15 вес.%). [2]

Для выделения фуллереновой смеси (ФС) из УК используют, как правило, технологию Сокслета. [3] Одним из недостатков такой технологии является большой расход растворителей. Увеличение концентрации ФС относительно аморфного углерода в УК (обогащение) приведёт к снижению расхода растворителей.

Нами были синтезированы два образца УК, в установке, показанной на рис.1. УК1 был синтезирован обычным образом: в герметичной камере заполненной гелием при давлении 600 торр, между графитовыми стрежнями для спектрального анализа марки ОСЧ диаметром 6 мм, осуществлялся ВЧ дуговой разряд. Для синтеза УК2 использовались такие же стрежни имеющие осевые отверстия диаметром 3 мм, заполненные смесью порошков графита и Ni. в равных долях по объёму. Оба образца были исследованы методом ТГ и ДСК (в потоке аргон кислородной смеси).

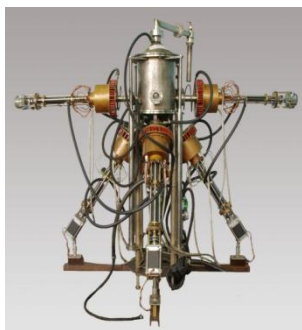


Рис. 1 Фотография установки для синтеза фуллеренов.

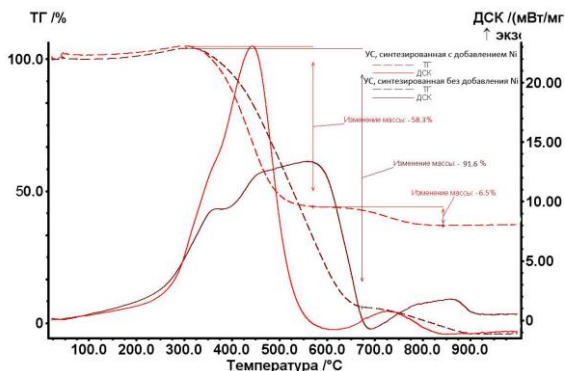


Рис. 2 ТГ и ДСК образцов УК1 и УК2

На рисунке 2 представлена кривые ТГ и ДСК образцов УК1 и УК2. Для УК1 форма гравиметрической кривой показывает равномерную потерю массы начиная с 300 °С, сопровождающуюся выделением энергии, вплоть до области 670 °С, с максимумом в точке 570 °С Потеря массы образца составляет 91,6 % — горение аморфного углерода. Начиная с 700 °С происходит горение фуллеренов. Для УК2 максимум выделения энергии на горении аморфного углерода сдвигается в область более низких температур к точке 430 °С Потеря массы прекращается в области 570 градусов, после плато вновь продолжается, где при 630 °С начинается горение фуллеренов.

Таким образом, показано, что введение Ni в процессе синтеза фуллеренсодержащего УК позволяет катализировать процесс окисления аморфного углерода, путём нагревания в потоке кислорода. При этом фуллереновая компонента сохраняется до температуры 630 °С.

В ближайшее время мы планируем исследовать полученные таким образом фуллерены.

*Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки РФ (русско-японский совместный проект, Соглашение № 14.613.21.0010, ID RFMEFI61314X0010).*

#### **Литература:**

1. И.В. Мишаков, А.А. Ведягин, А.М. Володин, М.С. Мякишева. Адсорбционно-каталитическое обезвреживание выхлопных газов дизельных двигателей // Химия в интересах устойчивого развития №19, 2011, с.97-104
2. Г. Н. Чурилов. Плазменный синтез фуллеренов // Приборы и техника эксперимента, 2000, №1, с.5-15.
3. Huang H., Yang S. //Chem. Mater. 2000. P. 122715–122720.

### **ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ ZnO В РАСТВОРЕ АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

Папина Ю.В.<sup>1</sup>, Годымчук А.Ю.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Томский политехнический университет, Томск

<sup>2</sup>Тамбовский государственный университет им. Г.Р. Державина, Тамбов

<sup>3</sup>НИТУ «МИСис», Москва

[rapinayuliya@gmail.com](mailto:rapinayuliya@gmail.com)

Возможности применения наночастиц в составе суспензий обусловлены коагуляционной и седиментационной устойчивостью, которые, в свою очередь, определяются параметрами системы: соленостью среды [Карепина, 2014], кислотностью среды, ионной силой раствора [French, 2009], природой дисперсной фазы и дисперсионной среды и другими химическими и физическими свойствами дисперсных систем [Romanello, 2013]. Одним из наиболее эффективных способов длительного поддержания дисперсности суспензий в золях со сложным составом является добавление поверхностно-активных веществ (ПАВ) [Barick, 2012].

В исследовании определяли влияние условий на адсорбционные и электрокинетические свойства порошков ZnO в водном растворе аминуксусной кислоты. Суспензии готовили на основе плазмохимических порошков оксида цинка со средними размерами

частиц 20-40 нм и 200 нм. В качестве стабилизирующего компонента выбран водный раствор глицина. В работе проводился анализ влияния времени диспергирования, концентрации порошка, солености среды и размера частиц на агрегативную устойчивость частиц в суспензии.

Оценка эффективности адсорбции аминокислоты на поверхности частиц производилась исходя из разности высоты пиков ИК-спектров, соответствующих колебаниям связей в аминогруппе ( $1330\text{ см}^{-1}$ ). Степень адсорбции рассчитывалась как количество адсорбированного из раствора ПАВ на единицу поверхности нанопорошка.

Агрегативную устойчивость частиц в растворе оценивали по изменению  $\zeta$ -потенциала и гидродинамического радиуса агрегатов с помощью анализатора частиц Zetasizer Nano (Malvern, США).

Экспериментально показано, что адсорбция аминокислоты на поверхности частиц оксида цинка достигает максимальных значений за первые 30-45 минут эксперимента. При определенных условиях эксперимента коэффициент адсорбции аминокислоты на поверхности наночастиц ZnO может достигать 80 %.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант No15-03-06528\_а).*

## **МЕХАНИЗМ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ВОДОЙ**

Шайтура Н.С.<sup>1</sup>, Ларичев М.Н.<sup>1</sup>, Ларичева О.О.<sup>2</sup>, Школьников Е.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт энергетических проблем химической физики РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Московский научно-исследовательский институт медицинской экологии, Москва*

<sup>3</sup>*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва  
tesh-s@yandex.ru*

Процесс окисления металлического Al водой – это перспективный источник получения водорода, тепла, а также оксидов и гидроксидов алюминия. В большинстве работ этот процесс рассматривался как основа для получения газообразного водорода высокой чистоты или для получения «горячего» водорода (при одновременной утилизации выделяющейся тепловой энергии). Однако, этот процесс может одновременно рассматриваться и как способ получения твердых продуктов окисления Al, имеющих заданный фазовый состав и заданный типоразмер частиц. Проводящиеся в настоящее время исследования показывают, что уменьшение размера частиц продуктов окисления Al вплоть до наноразмерных во многих случаях приводит к улучшению физико-механических свойств материалов, создаваемых на их основе. Гидроксиды



Al, получаемые низкотемпературным окислением металлического Al, будут иметь чистоту, определяющуюся, в идеале, чистотой окисляемого металла, а размер частиц определяется условиями его окисления.

Ранее [1,2] нами было показано, что используя различные режимы процесса окисления Al водой можно производить керамометаллические материалы с Al ядром и оболочкой гидроксида с высокой удельной поверхностью ( $120 \text{ м}^2/\text{г}$  гидроксида) (рис.1а) или нанокристаллический гидроксид Al (рис.1б), а также другие материалы с заданной формой, структурой и размерами частиц. Обобщение этих экспериментальных данных позволило выявить закономерности, характеризующие процесс окисления Al водой, понять механизм протекания процесса окисления и образования наноразмерных продуктов окисления. Выявленная взаимосвязь структуры образующихся продуктов окисления и кинетики протекания процесса, по всей видимости, имеет место не только при использовании применяемых в данной работе методов активации, но может быть обобщена и на другие активационные методики и условия проведения процесса.

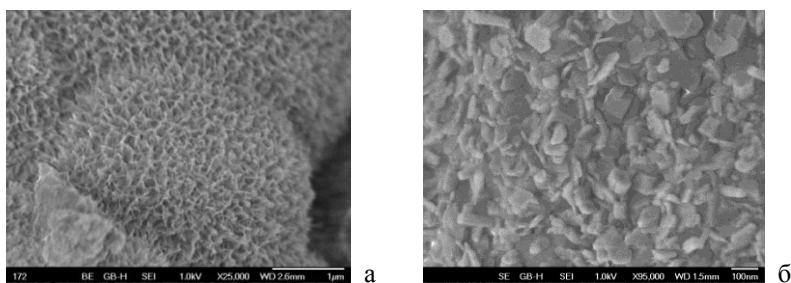


Рис.1. Продукты окисления алюминия водой в различных режимах.

### Литература:

1. М.Н. Ларичев, Н.С. Шайтура, В.Н. Колокольников, О.О. Ларичева, Е.И. Школьников, В.В. Артемов Получение наноструктурных продуктов при окислении микронного порошка алюминия водой в ультразвуковом поле // Перспективные материалы №9, с.289-293, 2010
2. Н.С. Шайтура. Исследование фундаментальных основ процесса низкотемпературного (до  $100^\circ\text{C}$ ) окисления алюминия жидкой водой, используемого с целью создания прекурсоров керамических и керамометаллических материалов и изделий из них // VIII Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» 15-18 ноября 2011г., стр. 418-419



## МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА

Ковалевский А.А., Комар О.М., Котов Д.А., Гранько С.В.  
Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, Минск, Беларусь  
*olga\_komar@tut.by*

На механические и другие свойства наноматериалов определяющее влияние оказывает наличие граничной фазы, объёмная доля которой может быть сопоставима с объёмной долей кристаллитов. Механические свойства наноматериалов существенно зависят от размера частиц (зёрен). При больших размерах частиц рост прочности и твёрдости с уменьшением их размера обусловлен введением дополнительных границ кристаллитов, которые являются препятствиями для движения дислокаций, а при малых наноразмерных кристаллитах рост прочности обусловлен низкой плотностью существующих дислокаций и трудностью образования новых дислокаций.

В процессе исследования спекания отрабатывались параметры технологии получения компактов, а именно, температура и длительность спекания, промежуточные температурные выдержки, а также среда спекания (вакуум, аргон и водород с точкой росы не хуже  $(-75^{\circ}\text{C})$  для достижения наилучших механических свойств. Прессовки спекали по режимам, указанным в таблице 1.

Таблица 1 - Режимы спекания образцов

| № образца | Режим спекания                                                                                                                                                                                                                        |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1         | $T_c - 1100^{\circ}\text{C}$ , в водороде $(-75^{\circ}\text{C})$ 1 час                                                                                                                                                               |
| 2         | $T_c - 1100^{\circ}\text{C}$ , в водороде $(-75^{\circ}\text{C})$ 1 час                                                                                                                                                               |
| 3         | $T_c - 900^{\circ}\text{C}$ , в водороде $(-75^{\circ}\text{C})$ 1 час                                                                                                                                                                |
| 4         | $T_c - 1350^{\circ}\text{C}$ , в вакуумированной ампуле 2 часа                                                                                                                                                                        |
| 5         | $T_c - 1100^{\circ}\text{C}$ , в вакуумированной ампуле 2 часа                                                                                                                                                                        |
| 6         | $T_c - 1450^{\circ}\text{C}$ , в вакуумированной ампуле 2 часа                                                                                                                                                                        |
| 7         | Нагрев от $500$ до $800^{\circ}\text{C}$ за 2 часа, выдержка 3 часа в водороде $(-75^{\circ}\text{C})$ при $800^{\circ}\text{C}$ , охлаждение, нагрев до $1100^{\circ}\text{C}$ , выдержка 3 часа в аргоне при $1100^{\circ}\text{C}$ |
| 8         | $T_c - 800^{\circ}\text{C}$ в водороде $(-75^{\circ}\text{C})$ 2 часа, $T_c - 1100^{\circ}\text{C}$ в водороде $(-75^{\circ}\text{C})$ 2 часа                                                                                         |
| 9         | Нагрев от $500$ до $800^{\circ}\text{C}$ за 2 часа, $T_c - 800^{\circ}\text{C}$ в водороде $(-75^{\circ}\text{C})$ 3 часа                                                                                                             |

Образцы № 1 – 8 изготавливали из порошков дисилицида титана, образец № 9 изготавливали из НП силицида титана. Определены твердость, механические свойства при сжатии и ударная вязкость полученных образцов с различным размером частиц и пористостью (Табл.2).

Таблица 2 - Свойства спрессованных образцов

| № образца | Пористость, % | Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup> | Энергия зарождения трещины, Дж | Твердость НВ, кг/мм <sup>2</sup> | Предел текучести (μ), МПа |
|-----------|---------------|--------------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------|
| 1         | 16,2          | 265                                  | 1,84                           | 67,5                             | 150                       |
| 2         | 16,3          | 138                                  | 1,75                           | 63,1                             | 114                       |
| 3         | 18,0          | 168                                  | 1,80                           | 63,3                             | 106                       |
| 4         | 14,5          | 97                                   | 1,65                           | 63,3                             | 134                       |
| 5         | 15,5          | 81                                   | 1,58                           | 56,8                             | 115                       |
| 6         | 11,3          | 139                                  | 1,66                           | 55,0                             | 120                       |
| 7         | 10,6          | 227                                  | 1,80                           | 71,7                             | 122                       |
| 8         | 8,5           | 319                                  | 5,60                           | 66,5                             | 130                       |
| 9         | 25,0          | 9,9                                  | 0,17                           | 98,1                             | 288                       |

Определение твёрдости по Бринеллю проводили на твёрдомере МЭИ-7т с использованием шарика диаметром 2,5 мм, при нагрузке 62,5 кГ, время выдержки 10 секунд. Испытания на сжатие проводили на установке «Инстрон» на образцах, вырезанных из обломков образцов после ударных испытаний, сечением 5 мм х 10 мм и высотой 10 мм. Испытания на сжатие проводили при скорости перемещения захвата 2 мм/мин, что соответствует скорости деформации  $3,3 \cdot 10^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ . Наибольший предел текучести 288 МПа и твёрдость (НВ = 98,1) имеют образцы из наноразмерных порошков дисилицида титана, спечённые в водороде.

Наибольшую ударную вязкость (319 кДж/м<sup>2</sup>) имеет образец с наименьшей пористостью (8,5%), спечённый в водороде. Ударная вязкость образцов спеченных в ампулах, даже при меньшей пористости, ниже, чем ударная вязкость образцов спеченных в водороде. Ударная вязкость образца из наноразмерных порошков силицида титана низкая (9,9 кДж/м<sup>2</sup>), что обусловлено большей пористостью.

## ПОРОШОК ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗОРБИРУЕМОЙ КЕРАМИКИ

Казакова Г.К., Сафронова Т.В., Путляев В.И.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*gilyanakk@gmail.com*

Потребность ортопедии и реконструктивно-восстановительной хирургии в имплантатах с качественно улучшенными свойствами для регенерации костной ткани в области дефекта сложной формы возрастает с каждым годом. Следует отметить, что керамические имплантаты, содержащие фазы трикальцийфосфата ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) и/или гидроксиапатита ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ), одобрены и разрешены к

клиническому применению на территории большинства стран мира. Главное преимущество этих материалов состоит в том, что они обладают высокой биосовместимостью и osteoconductive in vivo, имеют большое сходство по составу с костью животных и человека, не вызывают аллергических реакций и не токсичны. Поскольку на сегодняшний день актуальна разработка материала, который после имплантации постепенно растворяется в организме с образованием нативной костной ткани, то важно чтобы архитектура каркаса имплантата была полностью проницаемой для прорастания естественной костной ткани, кровеносных сосудов и нервных волокон. Так наиболее перспективным методом получения этого свойства является метод трехмерной стереолитографической печати - создание материала путем послойной полимеризации светоотверждаемого мономера под локальным воздействием источника излучения. Термическая обработка композита, полученного из суспензий, содержащих помимо мономера неорганический порошок, позволяет получать керамические материалы с заданной архитектурой порового пространства. Однако при наполнении суспензий частицами порошка происходит увеличение рассеяния света, что приводит к уменьшению латерального разрешения. Использование красителя, например, сажи (углерода) позволяет уменьшить эффект рассеяния света и улучшить качество печати.

В связи с этим синтезирован высокодисперсный порошок, фазовый состав которого был представлен гидратированным фосфатом кальция –  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . В качестве прекурсоров использовали водные растворы гидрофосфата аммония и сахара кальция. Порошковые заготовки, отпрессованные при удельном давлении прессования 50 МПа, обжигали

После обжига при 500°C с выдержкой в течение 15, 30, 60 и 120 минут были получены окрашенные порошковые заготовки, которые могут быть использованы для приготовления суспензий в мономере, предназначенной для стереолитографической печати. После обжига со скоростью нагрева 50°C/мин с выдержкой в течение 2 часов при конечной температуре в интервале 900-1200°C из синтетического порошка гидратированного фосфата кальция была получена микропористая керамика с размером пор 1-6 мкм и относительной плотностью до 56%, фазовый состав которой представлен трикальцийфосфатом и гидроксиапатитом.

Полученный керамический материал пригоден для создания костного имплантата, в том числе и в виде неорганической основы конструкций тканевой инженерии для лечения дефектов костной ткани.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 15-19-00103*

# ГЕКСАФЕРРИТЫ $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ С РЕКОРДНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ

Горбачев Е.А.<sup>1</sup>, Трусов Л.А.<sup>1,2</sup>, Митрофанова Е.С.<sup>1</sup>, Зайцев Д.Д.<sup>2</sup>,  
Росляков И.В.<sup>2</sup>, Казин П.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва  
gorbach.ev.genij@gmail.com

Материалы на основе гексаферритов М-типа находят широкое применение для изготовления постоянных магнитов, высокочастотных устройств, в качестве магнитотвердой фазы в обменно-связанных магнитных композитах и устройств для хранения информации с высокой плотностью записи ввиду уникальных магнитных свойств. Последние значительно зависят от химического состава и от морфологии частиц. Известно, что замещение атомов железа на алюминий приводит к значительному увеличению коэрцитивной силы. Однако при традиционном керамическом синтезе для внедрения алюминия необходимо использование температур выше  $1200^\circ\text{C}$ . Как правило, при таких температурах происходит интенсивный рост частиц, что приводит к превышению размера монодоменной области и, как следствие, к резкому падению коэрцитивной силы.

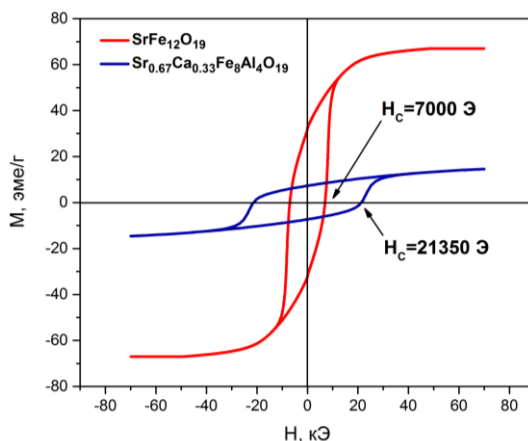


Рис. 1. Петли гистерезиса порошков гексаферритов составов  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  и  $\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$ .

В настоящей работе был разработан эффективный метод синтеза частиц гексаферрита, в основе которого лежит модифицированный цитратно-нитратный золь-гель процесс. Данный метод позволил

получить однодоменные замещенные алюминием частицы гексаферрита с размерами менее 1 мкм. Особенности внедрения алюминия в кристаллическую структуру гексаферрита были изучены методами дифракции синхротронного излучения и сквид-магнитометрии. Также было изучено влияние одновременного внедрения в структуру гексаферрита ионов кальция.

Коэрцитивная сила гексаферритов, легированных только алюминием повышается с 7000 до 18450 Э, одновременно с увеличением содержания алюминия с 0 до 4 и падением намагнитченности насыщения с 67 до 14 эме/г. Внедрение кальция приводит к дополнительному росту коэрцитивной силы, которая достигает для образца состава  $\text{Sr}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{Fe}_8\text{Al}_4\text{O}_{19}$  рекордного среди всех оксидных магнитных соединений 21,4 кЭ. Намагнитченность насыщения рекордного образца составляет 15 эме/г, что также является наивысшим значением для оксидных материалов с коэрцитивной силой выше 15 кЭ.

По данным моделирования рентгеновских дифрактограмм по методу Ритвельда добавление кальция приводит к большему внедрению атомов алюминия в подрешетку железа 12k и меньшему в 2b. Как следствие, коэрцитивная сила образцов с кальцием имеет более высокие значения при почти тех же величинах  $M_s$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 15-03-04277.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ С ПОМОЩЬЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Гафаров Р.Е.

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
Томск, volokitin\_oleg@mail.ru, shehovcov2010@yandex.ru*

В данной работе определены микроструктурные характеристики продукта плавления кварцевого песка полученного в агрегатах низкотемпературной плазмы.

**Ключевые слова:** низкотемпературная плазма, кварцевый песок, кварцевое стекло.

Сотрудники кафедры прикладной механики и материаловедения Томского государственного архитектурно-строительного университета занимаются исследованиями процессов получения высокотемпературных силикатных расплавов из сырья с различным содержанием  $\text{SiO}_2$  (40-60 %) с использованием энергии низкотемпературной плазмы [1-4].

В качестве сырья для получения высококремнеземистого расплава использовались отсеvy кварцевого песка Туганского месторождения (Томская область). Высокая дисперсность используемого сырьевого

материала создает дополнительные трудности при его плавлении. Под действием ударной волны потока плазмы частицы дисперсностью менее 100 мкм удаляются из зоны плавления, что негативно влияет на коэффициент полезного действия установки.

Эксперименты по получению силикатного расплава проводили на электроплазменной установке [5] со шнековой системой подачи сырьевого материала, исключающей выдув плазменным потоком мелкодисперсных частиц из зоны плавления.

Исходный сырьевой материал представлен мелкодисперсной фракцией (80-120 мкм). Продукт плавления представляет собой стекловидный полупрозрачный материал с разводами углерода.

Установлено, что полученный продукт плавления кварцевого песка Туганского месторождения имеет неоднородное микрогетерогенное строение, включающее как остаточный кварц, так и аморфные области. В стекловидной массе равномерно распределены элементы различной формы, частично спаянные между собой. Размеры областей находятся в пределах от 19 нм до 60 нм. В общем можно сказать, что полученный с помощью энергии низкотемпературной плазмы продукт плавления кварцевого песка Туганского месторождения характеризуется структурной неоднородностью.

### Список литературы

1. Volokitin O.G. Plasma treatment technology for silicate melt used in mineral fiber production / O.G. Volokitin, Shekhovcov V.V., Maslov E.A // Advanced materials research Vol.880 (2014). Pp 233-236.
2. Волокитин О.Г. Получение силикатных расплавов с высоким силикатным модулем из кварц-полевошпатсодержащего сырья по плазменной технологии / О.Г. Волокитин, В.И. Верещагин, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, В.В. Шеховцов // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. 2014. Том 57. № 1. С. 73-77.
3. Волокитин О.Г. Получение высокотемпературных силикатных расплавов в плазменных установках / О.Г. Волокитин, В.И. Верещагин, Г.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова // Техника и технология силикатов – 2013. - № 4, - С. 24-27.
4. Волокитин О.Г. Минеральное волокно, полученное в агрегатах низкотемпературной плазмы из продуктов сжигания каменного угля и горючих сланцев / О.Г. Волокитин, Н.К. Скрипникова, Г.Г. Волокитин, В.И. Верещагин, А.И. Хайсундинов, В.В. Шеховцов // Строительные материалы. – 2013. - № 11. – С. 44-47.
5. Пат. 2503628 Российская Федерация. Плазменная установка для получения тугоплавкого силикатного расплава. Волокитин О.Г. Тимонов Е.В., Волокитин Г.Г., Никифоров А.А., Чибирков В.К.

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА ТИТАНА (IV) НА ФОРМИРОВАНИЕ ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК СО СТРУКТУРОЙ ХРИЗОТИЛА

Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н.

*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН, Санкт-Петербург*  
*gatina.en@isrcas.ru*

Потенциал использования наноразмерных материалов в форме трубки высок. Нанотрубки могут применяться в качестве нанопроводов, нанореакторов, фильтров, катализаторов. В этом плане перспективным материалом для исследований и разработок на их основе композитов, обладающих ценными свойствами, являются гидросиликатные нанотрубки.

Достаточно изучен вопрос о влиянии термообработки на свойства диоксида титана, в гидротермальных условиях при разных температурах, также можно менять параметры его пористой структуры в широких пределах [2]. Сорбенты, построенные из кристаллов диоксида титана, обладают высокой радиационной стойкостью при воздействии реакторного излучения [3]. При добавлении  $\text{TiO}_2$  в систему оксидов магния и кремния в гидротермальных условиях можно получить трубки, пластины и конусы наноразмерного масштаба, свойства которых будут отличаться, от свойств исходной хризотиловой матрицы [1].

В работе проводился гидротермальный синтез в системе  $\text{MgO-SiO}_2\text{-TiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ . Как известно, в гидротермальных условиях при взаимодействии оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$  можно получить синтетический хризотил  $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  [1].

В качестве гидротермальной среды нами были использованы водные растворы  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaF}$  различной концентрации. Температура синтеза варьировалась от 300 до 400 °С, давление в автоклаве составляло 70 МПа, продолжительность обработки 24 часа. После извлечения смесей из автоклава их промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при температуре 110 °С. Все полученные образцы были исследованы методами РФА, ИК-спектроскопии и ПЭМ.

Добавление диоксида титана в реакционную смесь не мешало образованию нанотрубок. Но при добавлении  $\text{TiO}_2$ , помимо фазы трубок при температуре 300 °С присутствует фаза хорошо закристаллизованного вещества (остатки непрореагировавшего оксида титана – анатаза). При температуре от 350 °С и выше - помимо фазы  $\text{TiO}_2$  присутствует фаза  $\text{MgTiO}_3$  (гейкелит) и  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  (карроит).

По данным ПЭМ установлено, что в продуктах реакции помимо нанотрубок присутствуют небольшое количество нанопластин,

наночастиц сферической формы и наноконусы. Сферические частицы имеют размеры от 10 до 50 нм, наностержни  $\text{TiO}_2$  – имеют диаметр до 20 нм, а длину от 50 до 100 нм. Размеры нанотрубок и наноконусов немного больше (особенно внешний диаметр), чем у Mg-хризотилов: длина – 600-800 нм, внешний диаметр – 50-70 нм.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-60201 мол\_а\_дк.*

1. Корыткова, Э.Н., Пивоварова, Л.Н. Гидротермальный синтез нанотрубок на основе гидросиликатов (Mg, Fe, Co, Ni) $_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  // Физика и химия стекла. – 2010. – Т. 36. № 1. – С. 69-78.
2. Окопная, Н.Т., Чертов, В.М. Гидротермальное модифицирование двуокиси титана // Коллоидный журнал. – 1976. – Т. 38. № 6. – С. 1185.
3. Шарыгин, Л.М. Термостойкие неорганические сорбенты / Екатеринбург: УрО РАН, 2012. – 304 с.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННОГО НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ В УСЛОВИЯХ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ**

Амбарян Г.Н., Власкин М.С., Жук А.З., Школьников Е.И.

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва*

*ambaryan1991@gmail.com*

Развитие высокотехнологичных отраслей производства приводит к повышению спроса на гидроксид и оксид алюминия, которые широко используются при производстве лазеров, оптических систем, современных интегральных схем, светодиодов, защитных стекол, огнеупорных изделий, катализаторов, сорбентов и т.д.

Главной проблемой при производстве корунда высокой чистоты является высокая стоимость сырья для его производства, а также сложность существующих технологий, включающих многочисленные стадии его химической очистки. В промышленных масштабах высокочистый оксид алюминия получают из металлургического глинозема, имеющего чистоту 99.7% (марка Г-100). Технология химической очистки глинозема от примесей развита за рубежом, но, ввиду сложного аппаратного оформления, стоимость получаемого продукта резко возрастает. Однако исследования, направленные на улучшение данной процедуры, по-прежнему проводятся.



Цель работы - разработка технологии получения и исследование гидроксида и оксида алюминия с последующим применением в различных областях производства.

В процессе работы проводились экспериментальные исследования по окислению алюминия различных марок в виде гранул и стружки в низкоконтрированной щелочной среде. Исследовались влияния таких параметров, как соотношение ж-т, различная концентрация раствора, формы частиц алюминия, скорость перемешивания, а также химическая чистота исходных реагентов.

В результате исследований были подобраны оптимальные параметры проведения реакции и налажен технологический процесс с целью максимального выхода гидроксида алюминия и получения водорода.

Экспериментальные исследования по окислению алюминия проводились в автоклаве с верхнеприводной магнитной мешалкой, структурная пневмогидравлическая схема на блок механохимически активированного окисления алюминия представлена на рисунке 1.

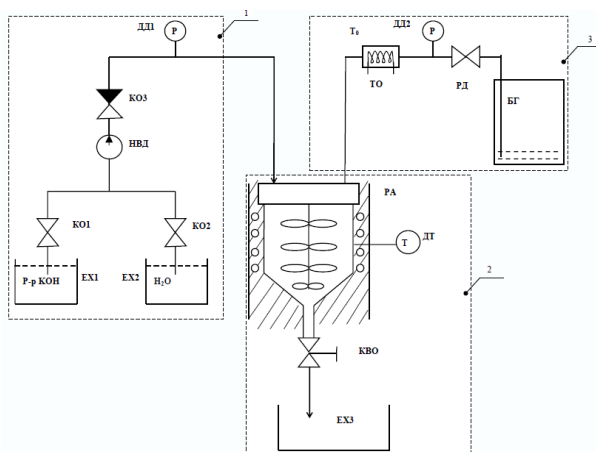


Рис. 1

Блок механохимического окисления состоит из 3 отделов: 1 - отдел подготовки растворов, 2 - отдел химического взаимодействия, 3 - утилизация водорода и получения энергии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-8406.2016.8

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ ФОСФАТЫ КАЛЬЦИЯ – ФОСФАТЫ МАГНИЯ

Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Антонова О.С., Коновалов А.А.,  
Смирнов С.В., Баринов С.М.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
naiv.syber@gmail.com*

Введение магния в фосфатно-кальциевые материалы представляет большой интерес в связи с возможностью стимулировать биорезорбцию костных матриц. Установлено, что магний напрямую стимулирует пролиферацию остеобластов, оказывая эффект, сопоставимый с инсулином (известным фактором роста для остеобластов) [1]. Получение порошков высокой дисперсности является важным технологическим этапом, влияющим на свойства готовых керамических изделий. Для роста дисперсности порошков фосфатов кальция известен подход, основанный на старении в маточном растворе [2].

Проведено исследование влияния старения в маточном растворе на степень закристаллизованности и дисперсность порошков в системе фосфаты кальция – фосфаты магния с соотношением  $(Ca+Mg)/P=2$  в зависимости от степени замещения ионов кальция на ионы магния в широком интервале замещений до 40 масс.%. После синтеза методом осаждения из водных растворов порошки выдерживали при постоянной температуре 37 °С в течение 0, 3, 7, 14 и 21 суток в маточном растворе. Установлено, что старение в маточном растворе приводит к стабилизации кристаллической структуры апатитовой фазы. В процессе старения формируются нанокристаллы с низкой степенью агрегированности, что приводит к росту удельной поверхности порошков до 80 м<sup>2</sup>/г. Установлено, что наиболее существенный рост удельной поверхности наблюдается на 3 и 7 сутки старения, и заканчивается к 21 суткам, что свидетельствует о завершении процессов формирования апатитовой фазы и начале роста размеров кристаллов. При этом наблюдается изменение формы и уменьшение размера частиц: для порошков с замещением от 0 до 20 масс. % магния размер частиц после старения в течение 21 суток составлял менее 50 нм, порошки с замещением 40 масс. % магния состояли из частиц 50 - 70 нм.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-13-00123.*

1. Webster T. J. et al. Hydroxylapatite with substituted magnesium, zinc, cadmium, and yttrium. II. Mechanisms of osteoblast adhesion //Journal of biomedical materials research. – 2002. – Т. 59. – №. 2. – С. 312-317.
2. Gol'dberg M. A. et al. Influence of ripening time on the properties of hydroxyapatite-calcium carbonate powders //Inorganic Materials. – 2012. – Т. 48. – №. 2. – С. 181-186.

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ И ЕГО ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА

Городецкий Р.С.<sup>1,2</sup>, Подвальная Н.В.<sup>2</sup>, Захарова Г.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Екатеринбург

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург  
rgorodetsky@mail.ru

Разработан низкочастотный гидрохимический метод получения  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ . В качестве исходных реагентов использовали метаванадат аммония  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  марки «ч.», сульфат ванадила гидрат  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  марки «ч.д.а.» и 37 %-ный водный р-р аммиака  $\text{NH}_4\text{OH}$  марки «х.ч.». Фазовый состав конечного продукта реакции определяется соотношением концентраций исходных компонентов, pH реакционной среды и температурой. Установлено, что главным фактором получения однофазного  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$  является pH реакционной среды, значение которого следует устанавливать в интервале 7 – 10.

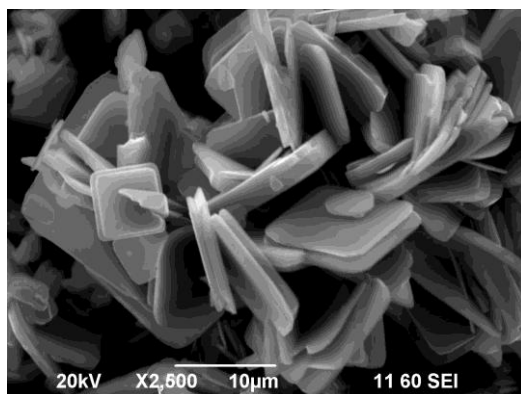


Рис. СЭМ – изображение  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$

Триванадат диаммония  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$  кристаллизуется в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки:  $a = 8.902(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 5.578(6) \text{ \AA}$ ,  $V = 441.256 \text{ \AA}^3$ . Сканирующая электронная микроскопия показала, что частицы  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$  имеют форму прямоугольных пластин с закругленными углами, которые агрегируются, образуя структуры подобные «сэндвичам» (рис.). Размер частиц составляет 4 – 10 мкм. Согласно данным термогравиметрического анализа триванадат диаммония термически устойчив до 267 °С. Температура максимума экзоэффекта, описывающего процесс деструкции  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ , равна 342 °С. Структурные особенности

соединения были изучены методом ИК – спектроскопии. Методом БЭТ определены удельная поверхность триванадата диамония  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ , равная  $1.50 \text{ м}^2/\text{г}$ , и преимущественный диаметр пор, который равен  $7.5 \text{ нм}$ .

Триванадат диамония проявляет ионоселективные свойства по отношению к  $\text{NH}_4^+$  – ионам. Установлено, что пленочный твердофазный электрод с ионочувствительной мембраной на основе  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$  достаточно селективен к ионам аммония в присутствии ионов одновалентных металлов и умеренно селективен в присутствии ионов двухвалентных металлов. Аммонийная функция указанного электрода, исследованная в интервале концентраций  $1 \leq \text{pC}_{\text{NH}_4^+} \leq 4$  определяется угловым коэффициентом, равным  $46 \pm 2 \text{ мВ}/\text{pC}_{\text{NH}_4^+}$ .

Таким образом, триванадат диамония  $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$  представляет интерес возможным применением его в качестве твердофазного сенсора для определения концентрации  $\text{NH}_4^+$  – ионов в растворе.

*Работа выполнена при финансовой поддержке МОН РФ (уникальный идентификатор проекта RFMEF161314X0002).*

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СТРЕЖНЕВЫХ СТРУКТУР КАРБИДА КРЕМНИЯ

Калашников А.В., Тучин А.В., Битюцкая Л.А.

*Воронежский государственный университет, Воронеж  
a.tuchin@bk.ru*

Одной из актуальных задач экстремальной электроники является понижение температуры синтеза карбида кремния. Монокристаллический карбид кремния в промышленных масштабах получают при температуре  $1000\text{--}2400 \text{ }^\circ\text{C}$  [1]. Экспериментально показано, что использование углеродных наноматериалов в качестве источника углерода позволяет снизить температуру синтеза до  $\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$  [2]. Дальнейшее снижение энергетических и экономических затрат на синтез карбида кремния может быть достигнуто как увеличением концентрации активных атомов углерода, так и заменой источника кремния на наноразмерную форму. Одним из доступных кремний содержащих материалов является пиролитический диоксид кремния. В настоящей работе исследован процесс взаимодействия углеродных нанотрубок (УНТ) с наноразмерным ( $\sim 7 \text{ нм}$ ) аморфным диоксидом кремния при смешивании их коллоидных растворов в автоклаве и высыхающей капле.

При электронномикроскопическом исследовании структур, полученных при агрегации УНТ и аморфного диоксида кремния в высыхающей капле, обнаружено формирование стержневых структур диаметром 200–250 нм, длиной ~4 мкм [3]. Отдельные УНТ не выявлены, что важно для синтеза стабильных композитных материалов. По результатам элементного анализа полученных структур соотношение атомных концентраций Si:O:C составляет 55.3:15.9:23.4, что указывает на высокое процентное содержание кремния и углерода в полученных образцах. Результаты анализа экспериментальных порошковых дифрактограмм показали наличие фазы карбида кремния со структурой 4Н-Р63мс, параметры решетки  $a=b=3.081 \text{ \AA}$ ,  $c=10.060 \text{ \AA}$ .

Исследование морфологии поверхности синтезированных в автоклаве образцов проводилось сканирующим электронным микроскопом Hitachi S-3200N (Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Обнаружено формирование стержневых структур, аналогичных, полученным капельным методом. Преобладающий диаметр составляет ~90 нм, имеется небольшая доля структур диаметром ~250 нм, длина варьируется от 1.2 до 4 мкм. На всех исследуемых масштабах отдельные УНТ не обнаружены.

Время высыхания капли при комнатной температуре составляет ~15 мин. Поэтому капельный метод подходит для быстрого (10–20 мин) локального синтеза небольшого количества наноструктур при минимальных затратах энергии. Автоклав позволяет синтезировать граммовое количество стержневых структур при достаточно длительном (несколько суток) времени синтеза и температуре ~180° С. Оба метода в сравнении с широко используемыми на практике являются низкотемпературными.

При теоретическом исследовании реакционной способности коротких УНТ обнаружена топологическая реакционная способность, определяющая снижение активационного барьера при химическом взаимодействии с атомами, молекулами и радикалами [4]. Реакционная способность определяет наличие взаимодействия при смешивании их коллоидных растворов и пиролитического диоксида кремния.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 16-43-360281 p\_a*

1. Агеев О.А., Беляев А.Е., Болтовец Н.С. и др. // Харьков: «ИСМА», 2010, 532 с.
2. Guoa J., Suna A., Chen X., et al. // Electrochimica Acta. 2011. Vol. 56. P. 3981.
3. Жукалин Д. А., Тучин А. В., Голощапов Д. Л. и др. // Письма ЖТФ. 2015. Т. 41, С. 1.
4. Тучин А. В., Тяпкина В. А., Битюцкая Л. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17, вып. 4. С. 552.

## ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕРРИТА НЕОДИМА В УСЛОВИЯХ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ

Карпов О.Н.<sup>1,2</sup>, Тугова Е.А.<sup>2</sup>, Панчук В.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
«ЛЭТИ», Санкт-Петербург*

<sup>2</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург*

<sup>3</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
o\_karpov@list.ru*

Исследованию материалов на основе нанокристаллических перовскитоподобных ферритов редкоземельных элементов уделяется большое внимание. Рассматриваемые материалы потенциально возможно использовать как пигменты [1], магнитооптические сенсоры и переключатели [2], датчики газов [3]. Перспективным подходом при получении нанокристаллических перовскитоподобных ферритов редкоземельных элементов, в частности,  $\text{NdFeO}_3$ , является использование альтернативного «мягким» растворным методам синтеза, что рассматривалось в ряде работ [4], метода горения гелеобразных сред, приводящего к возможности формирования высокотемпературного фазового состояния вещества в наноразмерном виде.

Целью настоящей работы является изучение влияния глицин-нитратного соотношения ( $G/N$ ) на фазовый состав продуктов горения, размер и морфологию частиц нанокристаллического феррита неодима. Привлечение метода мессбауэровской спектроскопии к характеристике получаемых составов, наряду с методами рентгеновской дифракции, электронной сканирующей микроскопии с элементным анализом, представленных в данной работе, позволяет наиболее информативно описать особенности формирования  $\text{NdFeO}_3$  в условиях глицин-нитратного горения.

Для получения нанокристаллического  $\text{NdFeO}_3$  готовили раствор нитратов с атомным соотношением  $\text{Nd:Fe} = 1:1$ . В полученный раствор добавляли навеску глицина таким образом, чтобы мольное соотношение глицина к сумме нитрат ионов в растворе составило: 0.35 (избыток окислителя); 0.55 (стехиометрическое соотношение); 0.75 (избыток восстановителя). Далее полученный прекурсор переносили в емкость из нержавеющей стали и нагревали до  $250^\circ\text{C}$ .

Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что при горении глицин-нитратного прекурсора формируется фаза нанокристаллического  $\text{NdFeO}_3$ . Увеличение соотношения  $G/N$  приводит к росту областей когерентного рассеяния и составляет  $20 \pm 2$ ,  $45 \pm 5$ ,  $50 \pm 5$  нм для образцов, полученных при  $G/N = 0.35$ ; 0.55; 0.75, соответственно.

Полученный результат коррелируется с данным мессбауэровской спектроскопии, согласно которым железо во всех исследуемых образцах находится в фазе  $\text{NdFeO}_3$ . Спектры образца, полученного при соотношении ( $G/N = 0.35$ ) соответствуют спектру низкоразмерного  $\text{NdFeO}_3$  с размерами кристаллитов  $<25$  нм. При большем соотношении  $G/N$  спектры соответствуют объемному  $\text{NdFeO}_3$ .

Таким образом, показано, что необходимым условием получения однофазного  $\text{NdFeO}_3$  является проведение синтеза в условиях избытка окислителя – нитрат ионов ( $G/N = 0.35$ ), приводящего к снижению температуры в зоне реакции и как следствие к формированию нанокристаллов  $\text{NdFeO}_3$  с меньшими размерами кристаллитов.

*Авторы выражают глубокую признательность В.В. Гусарову и В.Г. Семенову за ценные советы и помощь в обсуждении результатов. Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 16-13- 10252).*

1. Opuchovic O. et al. // Dyes and Pigments, 2015 vol. 118 p. 176-182
2. Singh N., Rhee J.Y. // J. Korean Phys. Soc., 2008 vol. 53 p. 806–811.
3. Giang H.T et al. // Sensors and Actuators B, 2011 vol. 158 p. 246–251
4. Попков В.И. и др. // ЖНХ, 2010 т. 60, № 10, с. 1193 - 1198
5. Lazurova J. et. al // Journal of Physics: Conference Series, 2015 vol. 592, № 012117 p. 1-6

## **СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ПРОПИОНАТА КАЛЬЦИЯ И ФОСФАТОВ АММОНИЯ**

Киселев А.С., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кукуева Е.В., Кнотько А.В.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*artes915@yandex.ru*

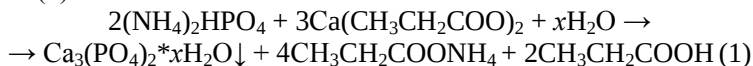
Одной из задач современного неорганического материаловедения является создание керамических материалов медицинского назначения. Для получения биологически совместимых керамических материалов на основе различных фосфатов кальция необходимо использовать синтетические порошки, которые обладают высокой активностью к спеканию.

Цель настоящей работы состояла в разработке нового метода синтеза наноразмерных порошков фосфатов кальция из пропионата кальция и фосфатов аммония.

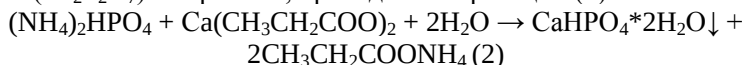
Для получения порошковых прекурсоров для керамики, включающей фазы ортофосфата ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ), пирофосфата ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) и

полифосфата кальция ( $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ ), использовали взаимодействие пропионата кальция и растворов, содержащих пиро- и полифосфат-ионы.

Синтез гидратированного трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , прекурсора фазы трикальцийфосфата ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) в керамике, проводили по реакции (1):



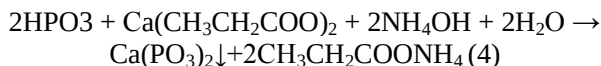
Синтез брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , прекурсора фазы пирофосфата кальция ( $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ) в керамике, проводили по реакции (2):



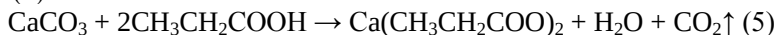
Синтез гидратированного пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , прекурсора фазы пирофосфата кальция в керамике, проводили по реакции (3):



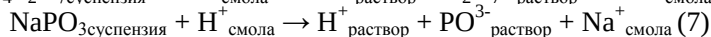
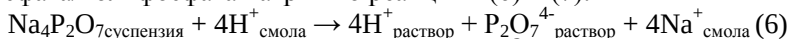
Синтез гидратированного полифосфата кальция проводили по реакции (4)



Пропионат кальция  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$  для осуществления реакций 1-4 синтезировали из карбоната кальция и пропионовой кислоты по реакции (5):



Растворы, содержащие ионы конденсированных фосфатов кальция, получали с использованием ионного обмена из водных растворов пирофосфата/полифосфата натрия по реакциям (6) и (7):



По данным РФА из пропионата кальция и гидрофосфата аммония при соответствующем pH в зоне реакции были получены порошки гидратированного трикальцийфосфата и брушита; из пропионата кальция и пирофосфорной кислоты в присутствии аммиака был получен гидратированный пирофосфат кальция; из пропионата кальция и полифосфорной кислоты в присутствии аммиака был получен аморфный гидратированный полифосфат кальция. После термообработки в интервале 600-1000°C фазовый состав порошков был представлен биосовместимыми биорезорбируемыми фазами различных фосфатов кальция.



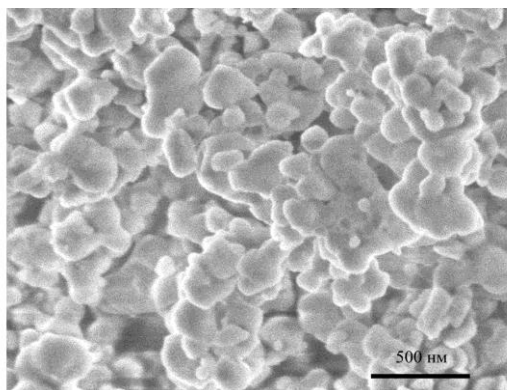


Рис. 1. Микрофотография порошка гидратированного полифосфата кальция, синтезированного из пропионата кальция и полифосфорной кислоты в присутствии аммиака.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 15-19-00103.*

## **ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИИ ДЛЯ БЫСТРОГОРЯЩЕГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА**

Корзун К.А., Ковалевский А.А., Комар О.М., Котов Д.А.  
*Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, Минск, Беларусь  
kristin.korzun@gmail.com*

Проблема получения, а более того использования, ультратонких порошков сегодня привлекает большое внимание в связи с потребностями порошковой металлургии, энергетики, производства керамических материалов, наноматериалов, а также термиков.

Микро- и нанодисперсные порошки ряда элементов (*Al, W, Fe, Ti, V, Si* и др.) обладают уникальным комплексом физико-химических и технических характеристик. Реализация потенциальных возможностей этих порошков может обеспечить уникальные физико-химические и тепловые эффекты, однако широкое их применение сдерживается, в основном, из-за отсутствия эффективных технологий производства недорогих, качественных и близких по фракционному составу порошков. Особую актуальность приобретают исследования, связанные с поиском и применением порошков по структуре и составу,

удовлетворяющим нескольким направлениям их использования по функциональному назначению.

В большинстве своем порошки металлов, их оксидов и гидридов вводятся в состав гетерогенных конденсированных систем, используемых в качестве твердых топлив в двигателях ракетно-космических комплексов, газогенераторах, системах пожаротушения и других технических устройствах, в качестве металлического горючего, а также как инициаторы процесса горения. Основными характеристиками порошков в данном случае, являются химический и гранулометрический состав, а также структура и размерность частиц порошка.

Результаты наших исследований показывают, что порошки, в частности, кремния, полученные в результате доизмельчения микроразмерных порошков до наноразмерных в процессе их помола, измельчаются до размера частиц 10...30 нм. Установлено, что при использовании исходных порошков размером более 40 мкм фракционный состав порошка сближается. Результаты экспериментов показывают, что при использовании исходных порошков размером  $\geq 500$  мкм при их измельчении, размер частиц порошка в идентичных условиях измельчения достигает размера 4,0 мкм, в то время как при измельчении исходных порошков размером 100–200 мкм, размер частиц порошка после измельчения находится в пределах 0,05–0,1 мкм. Таким образом, размер частиц порошка на финишной стадии измельчения зависит от исходного размера кристаллитов порошка. Оказалось, что в условиях механического полома массивных образцов частицы большого размера формируется в результате неполного измельчения исходного материала. Подавить этот эффект позволяет увеличение массы мелющих шаров по отношению к массе измельчающего материала. По нашему мнению, повышение соотношения массы шаров к массе кремния при механическом измельчении способствует интенсификации процессов, как разбоя, так и растирания. Электронно-микроскопические исследования порошков кремния показали, что при соотношении масс измельчающегося кремния к массе шаров 1:100 порошок кремния состоит в основном из частиц размером 30...70 нм с ярко выраженной огранкой.

Кроме того, установлено, что гранулометрический состав порошков кремния определяется еще, и кристаллографической ориентацией измельчаемого кремния. Более однородный гранулометрический состав порошков кремния характерен для измельченного кремния с исходной кристаллографической ориентацией (100).

## ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ И НАНЕСЕННЫЕ ПОЛИОЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КОБАЛЬТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

Котельникова С.В., Суслонов В.В., Осмоловская О.М., Осмоловский М.Г.  
*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*  
*Sofya.kotelnikova@gmail.com, x1m1k@list.ru, o\_osmolowskaya@mail.ru,*  
*osmolowsky@rambler.ru*

Наночастицы (НЧ) металлов подгруппы железа имеют широкий круг применения благодаря своим уникальным оптическим, электрическим, каталитическим и магнитным свойствам. В настоящее время в органической химии активно используются катализаторы на основе металлических наночастиц Co и Ni, помещенных на носитель. Однако, влияние природы и морфологии носителя на каталитические свойства на сегодняшний день до конца не изучено. Кроме того, так как НЧ металлов очень реакционноспособны, их традиционно получают в органических средах с использованием дополнительных восстановителей и стабилизаторов для пассивирования поверхности. Иногда эти стабилизаторы могут оказывать негативное действие на каталитические свойства наночастиц, что требует дальнейшего изучения. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния стабилизатора на морфологию и каталитические свойства НЧ кобальта, а также проведение сравнения каталитических характеристик индивидуальных и нанесенных НЧ.

НЧ кобальта были получены методом полиольного синтеза в среде полиэтиленгликоля с использованием различных стабилизаторов, а также дополнительного восстановителя ( $\text{NaBH}_4$ ). Показано, что введение стабилизатора катализирует процесс поликонденсации, что приводит к получению НЧ с размерами около 150 нм. Использование боргидрида натрия позволяет уменьшить размер частиц до 100 нм за счет взрывного зародышеобразования.

В качестве носителя использовали иглы гидроксипатита, полученные методом осаждения, с удельной поверхностью  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ . Нанесение НЧ проводили также в полиольном процессе с использованием дополнительного восстановителя при пониженных концентрациях исходных компонентов. Полученные продукты были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, БЭТ, ИК-спектроскопии.

Каталитические свойства полученных наночастиц изучали в модельной реакции восстановления пара-нитрофенола (желтый) до пара-аминофенола (бесцветный) с использованием UV-VIS спектроскопии для детектирования химической реакции.

Было показано, что наличие на поверхности наночастиц кобальта стабилизаторов значительно улучшает их каталитические

характеристики. Это может быть объяснено защитным действием стабилизаторов против окисления наночастиц кислородом воздуха, не сопровождающимся блокировкой их поверхности. Наблюдаемые особенности, вероятно, связаны со структурой стабилизаторов (различные органические кислоты), характеризующейся гибкостью и небольшой длиной цепи.

Индивидуальные и нанесенные частицы имеют сопоставимые каталитические характеристики и индукционный период начала реакции до 10 минут.

*Научные исследования проводились в центре «Рентгенодифракционные методы исследования», РЦ «Геомодель» и в центре «Инновационные технологии композитных наноматериалов» Санкт-Петербургского государственного университета.*

## **СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА КАДМИЯ**

Оленева П.А., Митрофанов А.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
oleneva.polina@list.ru*

Полупроводниковые наночастицы обладают уникальными оптическими, магнитными, химическими и электронными свойствами, зависящими от размеров частиц, с практическим применением в широком спектре областей включая катализ, фотонику, гелиотехнику, электронику, биовизуализацию и хранение информации [1].

Метод синтеза, основанный на самосборке кристаллов, позволяет получить квантовые точки высокого качества, ввиду возможности контроля их размера, формы, структуры и состава материала, что оказывается чрезвычайно важным в соответствующих областях применения.

Был разработан новый простой и экологичный способ получения квантовых точек селенида кадмия в высококипящем растворителе посредством введения порошка селена в раствор олеата или стеарата кадмия. В качестве такого растворителя был использован гексадекан, который по сравнению с триоктилфосфином или октадеценом дешевле, безопаснее для окружающей среды, а также устойчивее на воздухе. В качестве стабилизирующего агента были использованы олеиновая и стеариновая кислоты, которые в свою очередь дешевле и безопаснее для окружающей среды, чем традиционно используемые гексилфосфоновая или тетрадецилфосфоновая кислота.

Квантовые точки на основе селенида кадмия были успешно синтезированы при различных температурах. Кристаллическая структура синтезированных частиц была проанализирована с помощью рентгенофазового анализа. Оптические свойства квантовых точек были исследованы с помощью спектроскопии поглощения и измерения фотолюминесценции.

*Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ Рентгенодифракционные методы исследования и Оптические и лазерные методы исследования вещества.*

1. Panneerselvam A., Green M. Recent advances in quantum dot synthesis // Nanoscience. 2013. Vol. 1. P. 208–243.

## **СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ГИДРИДА ТИТАНА ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ: МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ**

Сафронова О.А., Жигач А.Н., Лейпунский И.О., Кусков М.Л.,

Афанасенкова Е.С., Березкина Н.Г., Кудров Б.В.

*Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе  
РАН, Москва, ksenka007@list.ru*

Левитационно-струйный конденсационный метод является гибким инструментом для получения нанодисперсных порошков металлов, сплавов и некоторых соединений металлов, прежде всего, оксидов и нитридов. Учитывая интерес к разработке способов хранения водорода, не требующих применения дорогостоящих баллонов высокого и сверхвысокого давления, в том числе для целей использования их на автотранспорте, можно ожидать, что гидрид титана (массовое содержание водорода около 4%) в нанодисперсном состоянии окажется перспективным материалом.

Гидрид титана синтезирован левитационно-струйным методом следующим образом.

Расплавленная капля титана подвешена в поле противоточного высокочастотного индуктора внутри кварцевой трубки-реактора в потоке инертного газа. В зависимости от конфигурации экспериментального оборудования, отработаны два одинаково эффективных приема синтеза гидрида титана:

1) водород добавляется в основной ток инертного газа, при этом, поскольку температура испаряющейся капли (более 2600<sup>0</sup>С) превышает

температуру термического разложения  $\text{TiH}_2$  (ниже  $1000\text{--}1200^\circ\text{C}$ ), процесс является самоустанавливающимся и реакция металла с водородом происходит ниже капли по потоку в зоне с подходящей температурой;

2) водород вдувается в «горячую зону» ниже капли по потоку газа в область, в которой завершается конденсация паров в частицы, но последние еще обладают достаточно высокой для реакции с водородом температурой. В этом случае существует принципиальная возможность влияния на конечный состав продукта путем смещения зоны реакции.

Основными параметрами, влияющими на параметры получаемых наночастиц, являются давление и скорость потока инертного газа, температура испаряющейся капли (эти параметры определяют распределение частиц по размеру), а также концентрация водорода в потоке (определяет состав частиц, а также распределение частиц по размеру при применении первого способа синтеза).

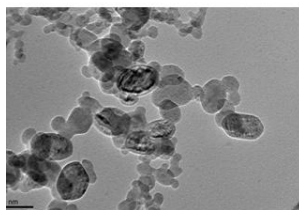


Рис. 1 Изображение частиц ПЭМ

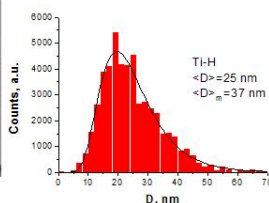


Рис.2 Распределение по размерам

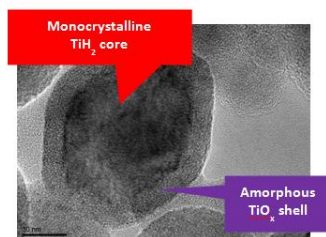


Рис. 3 Структура частицы  $\text{TiH}_2$  ВР-ТЭМ

Полученный продукт представляет собой черный порошок, обладающей чрезвычайной пирофорностью. Полученные опытные образцы гидрида титана охарактеризованы методами просвечивающей (Рис.1, 2) (в т.ч. высокого разрешения, Рис.3) электронной микроскопии, электронной дифракции и рентгено-фазового анализа, а также методом термодеструкции при линейном нагреве определена кинетика выхода водорода.

**СИНТЕЗ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДОВ  
МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ПИРОЛИЗОМ АЭРОЗОЛЕЙ**

Александров С.Е.<sup>1</sup>, Филатов К.Д., Тюриков К.С.

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,*

*Санкт-Петербург*

*sevgalexandrov@spbstu.ru*

В последние годы особый интерес представляет разработка технологий, позволяющих осаждать покрытия нанокomпозиционного материала, образованного матрицей из сверхтвердого вещества, в которой равномерно распределены нано или микрочастицы дисульфидов молибдена или вольфрама, обладающие высокими антифрикционными свойствами [1]. Двухступенчатый процесс химического осаждения из газовой фазы, в котором в первой зоне реактора осуществляется синтез наночастиц, транспортируемых потоком газа во вторую зону, где происходит процесс осаждения покрытия, в которое они встраиваются, представляется одним из перспективных направлений решения этой проблемы. Очевидно, что для реализации такого процесса требуется осуществить синтез частиц дисульфидов в потоке газа, то есть химические реакции должны протекать с высокими скоростями. Как показал выполненный анализ, это возможно лишь при использовании реагентов, содержащих в своем составе одновременно серу и молибден или вольфрам. Среди таких химических соединений особый интерес представляют тиомолибдат и тиовольфрамат аммония, которые разлагаются при сравнительно низких температурах, образуя сульфиды молибдена и вольфрама, соответственно [2]. Однако, в связи с тем, что эти соединения разлагается при температурах более низких, чем температура сублимации при атмосферном давлении, наиболее технологически простым способом их применения в качестве реагента для процессов химического осаждения из газовой фазы является введение в реактор аэрозоли растворов, содержащих  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ .

В работе экспериментально исследован процесс синтеза нано- и микрочастиц сульфидов молибдена и вольфрама пиролизом аэрозолей растворов  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  или  $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ . Аэрозоль растворов реагентов в диметилформамиде разных концентраций (0,00125-0,0075 М) создавался с помощью пьезоэлектрического небулайзера, работающего на частоте 2,4 МГц, и подавался в трубчатый реактор, оснащенный двумя нагревателями. Первый предназначен для испарения растворителя (100-350 °С), а второй - для обогрева зоны пиролиза (500-900 °С). В работе исследовано влияние концентраций реагентов в растворе, мощности небулайзера, температуры в зонах испарения и пиролиза на распределение синтезируемых частиц по размеру, их состав и структуру.

Показано, что уменьшение концентрации реагентов в диапазоне 0,00125-0,0075 М сопровождается уменьшением среднего размера синтезируемых частиц дисульфидов молибдена и вольфрама от 40 до 25 нм для дисульфида молибдена, и от 40 до 30 нм для дисульфида вольфрама, а увеличение температуры испарения растворителя и температуры пиролиза от 300 до 800 °С и от 600 до 900 °С приводит к уменьшению среднего размера частиц от 125 до 80 нм и от 135 до 100 нм, соответственно (концентрация раствора была равна 0,01 М). Увеличение мощности небулайзера приводит к уменьшению среднего размера частиц. Установлено, что как отдельные частички, так и большие массивы порошков в целом имели стехиометрический состав –  $\text{MoS}_2$ .

*Авторы благодарят Российский Научный Фонд, при финансовой поддержке которого выполнялась эта работа в соответствии с контрактом № 15-13-00045.*

1. V.N. Bakunin, A.Yu.Suslov, G.N.Kuzmina, O.P.Parenago // Lubrication Science. 2005. V.17. N.2. P. 127-145.
2. T.P. Prasad, E. Diemann, A. Muller // J. Inorg. Nucl. Chem. 1973. V.15. P.1895-1904.

## **ИЗУЧЕНИЕ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НАНОПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ Ca/P**

Табачников Э.В., Кнотько А.В.

*МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва  
etab261344@gmail.com*

Кости составляют основу опорно-двигательного аппарата человека и представляют собой достаточно сложные системы, состоящие как из органической, так и неорганической компонент. В связи с этим возникает потребность в создании биорезорбируемых имплантов, способных через некоторое время заместиться собственной костной тканью организма, не оставляя имевшихся дефектов. Одни из перспективных направлений является использование материалов на основе фосфатов кальция.

Целью работы является изучить особенности выпадения фосфатов кальция из водного раствора при различных начальных отношениях Ca:P (от 1:4 до 4:1) и фазы, формирующиеся при их последующем отжиге.

Для решения этой задачи были изготовлены стандартные растворы нитрата кальция и гидрофосфата аммония, сливаемые в заданном порядке и отношении, после чего выпавший осадок высушивался и анализировался методами рентгенофазового анализа и электронной



микроскопии. Эти осадки также отжигались в заданном интервале температур с последующим снятием и анализом рентгенограмм.

В ходе работы показано что:

при получении осадка с заданным начальным отношением Са:Р его элементный и фазовый состав незначительно зависит от порядка добавления реагентов, что может приводить к отклонению элементного состава осадка от ожидаемого. При этом ход процесса осаждения полностью определяется порядком добавления реагентов. В ходе эксперимента наблюдалось осаждение брушита  $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и смеси апатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  с  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ;

образование брушита наблюдается в более широком интервале составов, чем может ожидаться из теоретического расчета равновесного состава смеси. Это может быть связано с преобладающей формой фосфат иона в растворе (гидрофосфат);

в образующихся осадках возможно наличие рентгеноаморфных фосфатов, без учета которых и наблюдается дисбаланс между начальным и конечным суммарными отношениями Са:Р;

для получения однофазного пирофосфата кальция целесообразно добавлять раствор гидрофосфата аммония к раствору соли кальция.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант 15-29-04871 офи-м.*

## **НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ**

Путляев В.И.<sup>1,2</sup>, Ларионов Д.С.<sup>1</sup>, Кузина М.А.<sup>1</sup>, Климашина Е.С.<sup>1,2</sup>,  
Евдокимов П.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

<sup>2</sup>МГУ им.М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва

*valery.putlayev@gmail.com, mariyakuzi@yandex.ru*

Биокерамика нового поколения, предназначенная для лечения и замены костной ткани, должна обладать свойствами резорбируемости и остеокондуктивности. Достижение таких свойств предполагает использование порошков фосфатов кальция определенного фазового и химического состава, консолидированных в макропористую керамику со специальной организацией порового пространства.

Целью данной работы является разработка научно-обоснованных подходов к созданию макропористой биокерамики с определенной поровой архитектурой на основе микрокристаллических фосфатов кальция с заданным составом в диапазоне Са/Р = 0.5 – 1.5, синтезированных в сольво- и ионотермальных условиях. Основной задачей представленного исследования был выбор высококипящие

неводных растворители и ионных жидкости для проведения сольво- и ионотермальных синтезов орто- и полифосфатов кальция, а также выбор исходных кальций- и фосфоросодержащих реагентов для получения искоемых фосфатов кальция и/или их смесей.

Для новых биокерамических материалов на основе  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ) и полифосфатов, синтез которых в большинстве своем высокотемпературный и твердофазный, неводные методы синтеза – крайне актуальны. Микрокристаллические, гранулометрически однородные порошки фосфатов – необходимый компонент высококонцентрированных суспензий при формировании остеокондуктивной биокерамики методами 3D-печати. В некоторых работах рассматривается синтез ТКФ в водно-метанольных и водно-этиленгликольных растворах с получением микрокристаллических (0.2-1 мкм) порошков ТКФ.

В настоящей работе впервые проведены синтезы фосфатов в неводных средах в широком температурном диапазоне до 350°C. На основании анализа результатов синтезов выдвинуто предположение об определяющей роли вязкости растворителя. Впервые проведены синтезы фосфатов в высококипящих апротонных растворителях и имидазольных ИЖ; показана принципиальная возможность получения наночастиц аморфного фосфата кальция. В качестве перспективного сольвотермального синтеза предложено кислотно-основное взаимодействие (соединений с  $\text{Ca/P} > 1.5$  –  $\text{CaO}$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$  и соединений с  $\text{Ca/P} < 1.5$  –  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) в высококипящем невязком протонном растворителе (гликоли). Отмечен потенциал разработанного ионотермального синтеза в нитратно-нитритных щелочных расплавах. В качестве удобного препаративного метода получения ТКФ предложено взаимодействие растворов гликолятов кальция и безводной фосфорной кислоты в гликолях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 15-03-09387, 15-08-99597, 15-38-70047*

**ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ  
ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ ПОКРЫТИЯМИ ДИОКСИДА  
КРЕМНИЯ**

Анохин Е.О.<sup>1</sup>, Трусов Л.А.<sup>1</sup>, Елисеев А.А.<sup>1</sup>, Слепцова А.Е.<sup>1</sup>, Казин П.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им.М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

<sup>2</sup>МГУ им.М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва

[anokhin.evgeny@gmail.com](mailto:anokhin.evgeny@gmail.com)

Интерес к коллоидным растворам магнитотвердых частиц вызван существенными отличиями их свойств от свойств традиционных магнитных жидкостей на основе суперпарамагнитных частиц. До недавнего времени ставилась под сомнение возможность существования подобных коллоидов, что связано с наличием сильного магнитного диполь-дипольного взаимодействия, приводящего к неизбежной агрегации частиц и коагуляции. Однако недавно была показана принципиальная возможность изготовления стабильных коллоидов на основе наночастиц гексаферрита стронция  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ , в которых сильная зарядовая стабилизация наночастиц в водной среде происходит посредством специфической адсорбции ионов на поверхность частиц.

Наночастицы гексаферритов М-типа характеризуются высокой химической и термической стабильностью, сильным взаимодействием с магнитными полями вследствие наличия у них большого постоянного магнитного момента, обладают высокой коэрцитивной силой, а также имеют сильно анизотропную пластинчатую форму. Это открывает перспективы применения подобных материалов в медицине для направленной доставки лекарств, разрушения раковых опухолей и МРТ-диагностики, в магнитооптике (для дефектоскопии, визуализации магнитных полей и управления световыми потоками), а также в качестве прекурсоров для получения магнитных покрытий (создание магнитных ленточных носителей информации высокой плотности) и разнообразных наноструктур.

Коллоидные растворы были получены растворением в 3% HCl стеклокерамических прекурсоров номинальных составов  $4\text{Na}_2\text{O}-9\text{SrO}-4,5\text{Al}_2\text{O}_3-5,5\text{Fe}_2\text{O}_3-4\text{B}_2\text{O}_3$  и  $13\text{SrO}-6\text{Fe}_2\text{O}_3-6\text{B}_2\text{O}_3$ , полученных термокристаллизацией оксидных стекол в интервале температур  $650\div 750^\circ\text{C}$  в течение двух часов. На основе данных растворов получены анизотропные покрытия наночастиц гексаферрита диоксидом кремния, исследованы их свойства и микроструктура.

Методом РФА показано, что дисперсной магнитной фазой полученных коллоидов является гексаферрит стронция. Согласно данным ПЭМ, частицы представляют собой тонкие пластинки со средними

диаметром около 16 и 50 нм и толщиной около 6 и 5 нм в зависимости от использованного образца стеклокерамики. Измерения магнитных данных высушенных частиц показали, что удельная намагниченность насыщения частиц составляет 32 – 50 э.м.е./г, а коэрцитивная сила достигает 3200 — 5000, т.е. в коллоидном состоянии находятся частицы, несущие большой постоянный магнитный момент.

Стабильность водных коллоидных растворов гексаферрита стронция исследована методом динамического светорассеивания в зависимости от кислотности и ионной силы среды. Обнаружено, что коллоидные растворы стабильны в диапазоне pH = 1–5 и концентрации электролита до 100 ммоль/л (NaCl).

На примере покрытия диоксидом кремния показана принципиальная возможность функционализации коллоидных частиц, получены структура ядро-оболочка гексаферрит@оксид кремния, гелеобразная структура типа «пудинг с изюмом», обладающая ферромагнитными свойствами, а также стабильный золь, состоящий из частиц гексаферрита стронция, покрытых диоксидом кремния.

*Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-03-01052.*

## **САМООРГАНИЗАЦИЯ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ МАГНИТОТВЕРДЫХ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТОВ**

Елисеев А.А., Васильев А.В., Трусов Л.А., Анохин Е.А., Казин П.Е.  
МГУ им.М.В.Ломоносова, Москва  
[artem.a.eliseev@gmail.com](mailto:artem.a.eliseev@gmail.com)

Магнитотвердые гексагональные ферриты М-типа ( $MFe_{12}O_{19}$ , где  $M=Ba, Sr$ ) широко применяются в промышленности, в частности для изготовления постоянных магнитов. В последнее время значительно возрос интерес к наночастицам гексаферрита, что вызвано несколькими уникальными свойствами: анизотропная пластинчатая форма и значительный остаточный магнитный момент вдоль оси  $c$  [1]. Подобный набор свойств обеспечивает ряд перспективных применений материала: устройства записи высокой плотности, наноструктуры и композиты, использование в медицинских целях. Однако, множество технологических процессов и медицинских областей требует, на определенных этапах, нахождения наночастиц во взвешенном, коллоидном состоянии. Формирование коллоидного раствора из частиц с высоким магнитным моментом является сложной задачей ввиду дополнения стандартного набора сил действующих на частицу

магнитным диполь-дипольным взаимодействием. В литературе ранее сообщалось о ряде попыток синтеза такого раствора. Однако, до определенного момента, все полученные феррожидкости содержали либо частицы в суперпарамагнитном состоянии, либо размер и магнитные характеристики были крайне малы [2]. Недавно в нашей группе впервые были успешно получены стабильные коллоидные растворы, содержащие частицы гексаферрита с коэрцитивной силой более 2 кЭ [3]. Основным отличием полученных коллоидов является активное магнитное взаимодействие частиц между собой, что может приводить к самоорганизации последних в объеме раствора.

Таким образом, целью настоящей работы является установление зависимости между структурой, формируемой частицами раствора, его магнитными и оптическими свойствами и составом дисперсной фазы.

Получение коллоидного раствора осуществлялось по разработанной ранее методике растворения боратной стеклокерамики [3]. Преимуществом данного метода является изначальное разделение частиц в структуре стеклокерамики, что позволяет формировать коллоидные растворы непосредственно на этапе выделения наночастиц.

Полученные в ходе работы растворы обладали магнитооптической активностью и проявляли склонность к образованию динамических агрегатов, оседающих со временем с образованием «конденсированной» фазы коллоидного раствора. Размерные распределения частиц гексаферрита, перешедших в коллоидное состояние были определены методами динамического светорассеяния и просвечивающей электронной микроскопии. Структура дисперсной фазы под воздействием внешнего магнитного поля была исследована на основании оптического отклика системы и данных малоуглового рентгеновского рассеяния. Установлено изменение распределения интенсивности рассеяния излучения при приложении магнитного поля к объекту исследования.

*Работа поддержана грантом РФФИ № 16-03-01052.*

1. Pullar, R.C., Hexagonal ferrites: A review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. Progress in Materials Science, 2012. 57(7): p. 1191-1334.
2. Muller, R., et al., Nanocrystalline iron oxide and Ba ferrite particles in the superparamagnetism-ferromagnetism transition range with ferrofluid applications. Journal of Physics-Condensed Matter, 2006. 18(38): p. S2527-S2542.
3. Trusov, L.A., et al., Stable colloidal solutions of strontium hexaferrite hard magnetic nanoparticles. Chemical Communications, 2014. 50: p. 14581-14584.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОКСИДНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ДОПИРОВАННЫЕ ЛАНТАНОИДАМИ

Силявка Е.С., Митрофанов А.А.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
lenasil1@mail.ru*

В последнее время в металл-аффинной хроматографии очень широко применяются в качестве сорбентов оксиды различных металлов — макропористые неорганические носители. Новые нанорегулярные частицы обладают пористой структурой и развитой активной поверхностью.

В связи с недостатками существующих сорбентов становится очевидной необходимость получения новых материалов, которые могли бы эффективно выполнять функции металл-аффинных сорбентов.

Таким образом, целью и задачами данной работы являются получение и изучение новых металл-аффинных сорбентов на основе оксида алюминия, допированных лантаноидами, определение их структурных, поверхностных и сорбционных свойств.

В данной работе были получены частицы на основе оксида алюминия, а также твердые растворы на основе оксида алюминия ( $Al_{2-x}M_xO_3$ , где  $M = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ ) золь-гель методом с совместным самораспространяющимся синтезом, индуцированным микроволновым излучением.

Структура и морфология полученных оксидов были исследованы с помощью рентгенофазового анализа, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии, а площадь поверхности образцов была определена методом низкотемпературной адсорбции азота (БЭТ). Исследована зависимость адсорбции инсулина на синтезированных оксидах от концентрации и температуры. Содержание инсулина в растворах после проведения сорбции было определено методом Брэдфорд [1]. Построены изотермы адсорбции инсулина на полученных оксидных сорбентах, определена зависимость сорбционной ёмкости по инсулину от допирующего лантаноида.

Исследования проведены с использованием оборудования ресурсного центра Научного парка СПбГУ Рентгенодифракционные методы исследования, Инновационные технологии композитных наноматериалов и Геомодель.

1. Bradford M. Analytical Biochemistry. 1976, 72(1-2), 248-254.

---

## ***СЕКЦИЯ 2***

***Наноструктурные пленки и  
покрытия в конструкционных и  
функциональных материалах***

---

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

*Приглашенный доклад*

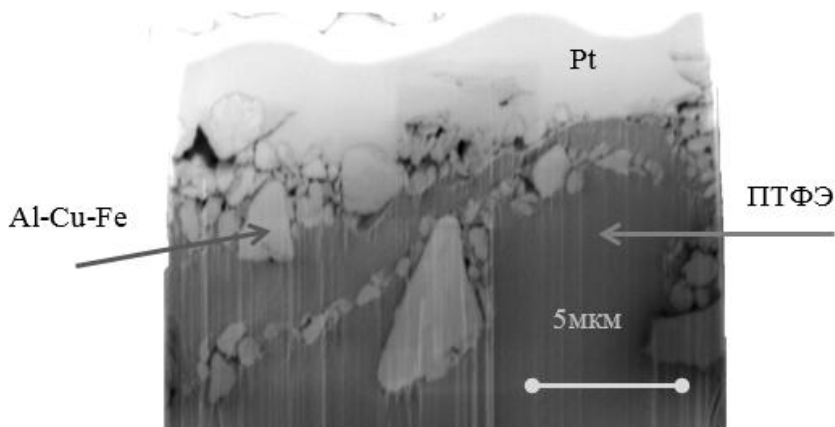
### **ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ**

Цетлин М.Б., Головкова Е.А., Теплов А.А., Белоусов С.И., Чвалун С.Н.,  
Голубев Е.К., Пичкур Е.Б.

*НИИ «Курчатовский институт», Москва*  
[mbtsetlin@mail.ru](mailto:mbtsetlin@mail.ru)

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) (коммерческие названия фторопласт-4, Teflon и др.) привлекает интерес благодаря самому низкому среди полимеров коэффициенту трения, однако, обладает низкой износостойкостью. Одним из способов повысить износостойкость является добавление в ПТФЭ различных наполнителей. Другим способом является нанесение износостойкого покрытия с малым коэффициентом трения. Для этих целей перспективны вещества с квазикристаллической структурой, в которых сочетаются высокие твердость, износостойкость и малый коэффициент трения.

В данной работе исследовались образцы ПТФЭ, в поверхность которых механически втирался порошок квазикристалла Al-Cu-Fe. Проведены трибологические исследования, а также исследования структуры поверхности методом растровой электронной микроскопии.



На рисунке показан поперечный разрез поверхностного слоя образца ПТФЭ с квазикристаллическим покрытием, полученный на



растровом электронном микроскопе FEI Versa 3D Dualbeam ионным травлением с предварительным напылением платины. Видно, что частицы порошка сосредоточены в слое до ~10 мкм вблизи поверхности, причем некоторые внедряются вглубь полимера. Трибологические измерения, проведенные на трибометре T-01M (Institute for sustainable technologies – National research Institute, Radom, Poland) показали, что коэффициент трения чистого ПТФЭ близок к величине 0.1, но через 1000 с эксперимента образец полностью истирается. Коэффициент трения образцов с покрытием медленно возрастает в начале эксперимента, через 1000 с стабилизируется при величине ~0.17 и не меняется в течение 2-х часового эксперимента. Износостойкость образцов определялась по относительной потере массы. Результаты наших экспериментов показывают, что, по сравнению с образцом чистого ПТФЭ, износостойкость образцов ПТФЭ с квазикристаллическим покрытием повышается в 2000 раз.

#### *Приглашенный доклад*

### **СИНТЕЗ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ**

Иевлев В.М.<sup>1</sup>, Костюченко А.В.<sup>2</sup>, Солдатенко С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж  
av-kostuchenko@mail.ru

В работе рассматривается возможность синтеза эпитаксиальных фосфат-кальциевых пленок в процессах ионно-лучевого распыления (ИЛР) и высокочастотного магнетронного распыления (ВЧМР) мишеней  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) и трехкальциевого фосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ). В качестве подложек использовали пластины фторфлогопита (ФФ) и монокристаллические пленки титана, полученные в процессе электронно-лучевого испарения и последующей конденсации на поверхность ФФ (ориентационное соотношение  $(0001)$ ,  $[11\bar{2}0]$  Ti  $\parallel$   $(001)$ ,  $[010]$  ФФ)) по методике [1]. Фазовый состав и ориентацию пленок фосфатов кальция исследовали методами дифракции быстрых электронов и просвечивающей электронной микроскопии.

Установлено, что на поверхности свежего скола  $(001)$  ФФ ( $620^\circ\text{C}$ ) в процессе ИЛР мишени ТКФ в среде аргона происходит эпитаксиальный рост однофазных пленок ГА; в аргоно-кислородной среде – двухфазных пленок с решеткой ГА и моноклинной решеткой  $\alpha$ -ТКФ. Ориентационное соотношение, установленное для зерен ГА,

$$(0001), [11\bar{2}0] \text{ ГА} \parallel (001), [010] \text{ ФФ}. \quad (1)$$

Фаза  $\alpha$ -ТКФ в двухфазных пленках представлена тремя азимутальными позициями, разориентированными на  $60^\circ$  по нормальной к поверхности (001)ФФ оси  $[3\bar{1}1]$   $\alpha$ -ТКФ, с ориентационным соотношением

$$(\bar{3}\bar{6}\bar{1}), [\bar{7}\bar{4}3] \alpha\text{-ТКФ} \parallel (001), [010] \text{ ФФ}. \quad (2)$$

Установлено, что на поверхности монокристаллических пленок титана ( $650^\circ\text{C}$ ) в процессе ИЛР мишени ГА в среде аргона происходит эпитаксиальный рост двухфазных пленок с орторомбической решеткой  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$  и решеткой  $\alpha$ -ТКФ; в процессе ВЧМР мишени ГА – двухфазных пленок с решеткой  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$  и решеткой ГА.

Для первых пленок фаза  $\alpha$ -ТКФ представлена тремя азимутальными позициями, разориентированными на  $60^\circ$  по нормальной к поверхности (0001)Ti оси  $[21\bar{6}6]$   $\alpha$ -ТКФ, с ориентационным соотношением

$$(2\bar{3}\bar{1}), [531] \alpha\text{-ТКФ} \parallel (0001), [01\bar{1}0] \text{ Ti}. \quad (3)$$

Для вторых пленок фаза ГА связана с Ti ориентационным соотношением

$$(0001), [11\bar{2}0] \text{ ГА} \parallel (0001), [10\bar{1}0] \text{ Ti}. \quad (4)$$

При этом часть фазы ГА характеризуется одноосной текстурой с осью  $[1\bar{2}10]$ , нормальной к поверхности подложки (0001)Ti.

Фаза  $\text{Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4$  связана с Ti ориентационным соотношением

$$(020), [\bar{2}03] \text{ Ti}_5\text{O}_4(\text{PO}_4)_4 \parallel (0001), [10\bar{1}0] \text{ Ti}. \quad (5)$$

Ее возникновение может быть обусловлено химическим взаимодействием подложки с конденсируемым в процессах ИЛР и ВЧМР материалом.

*Работа выполнена при поддержке гранта Минобрнауки (проект №523) и гранта РФФИ (№15-03-09186)*

### Список литературы

1. Иевлев В.М., Солнцев К.А., Солдатенко С.А., Леонова Л.Ю., Новиков П.В., Голосов Е.В., Синельников А.А., Возгорьков А.М. Субструктура и оптические свойства тонких ориентированных пленок рутила // Материаловедение, 2011, №11, С.812.

Приглашенный доклад

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ШАРИКОВОЙ ОБКАТКОЙ

Классен Н.В.<sup>1</sup>, Классен Е.Н.<sup>1</sup>, Кобелев Н.П.<sup>1</sup>, Колыванов Е.Л.<sup>1</sup>,  
Мышляев М.М.<sup>2</sup>, Клубович В.В.<sup>3</sup>, Кулак М.М.<sup>3</sup>, Суров В.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики твёрдого тела РАН, Черноголовка*

<sup>2</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва*

<sup>3</sup>*Институт технической акустики НАНБ, Витебск, Белоруссия*

<sup>4</sup>*Физико-математический лицей, Сергиев Посад*

Несмотря на то, что шариковая и роликовая обкатка поверхностей металлических изделий относится к числу давно применяемых технологий, наши исследования наноструктуры и свойств приповерхностных слоев металлов, прошедших обкатку, дали ряд новых и интересных результатов. Установка, на которой изучались преобразования морфологии и свойств поверхности, вызванные обкаткой, позволяла наблюдать эти преобразования непосредственно в процессе обработки с помощью оптической микроскопии и акустической эмиссии. По окончании обработки образцы исследовались рентгеновской дифрактометрией, электронной микроскопией, акустической и инфракрасной спектроскопией. Измерялись микротвердость и коэффициент отражения света в видимой области. Исследования проводились на меди, алюминии, нескольких видах стали, молибдене. Было установлено, что варьирование условий шариковой обкатки (скорость движения шарика, его диаметр, сила прижима, наличие на поверхности инородных химических веществ) позволяет в широких пределах регулировать морфологию, механические, химические и оптические характеристики обработанных металлов. При небольших скоростях удается сформировать поверхности, соответствующие оптическим требованиям к гладкости. Более того, высота шероховатостей уменьшается до нескольких нанометров, что на порядок лучше оптических стандартов. Кроме того, такие поверхности обладают значительно улучшенными микротвердостью, химической стойкостью, радиационной прочностью. Рентгеноструктурный анализ и электронная микроскопия этих образцов выявили наноразмерную зеренную структуру приповерхностного слоя. Ее формирование объясняется тем, что локальные деформации в окрестности шарика при обкатке оказываются сопоставимыми с равноканальным угловым прессованием. Этой структурой объясняются повышение микротвердости и радиационной прочности (т.к. структурные дефекты, образованные радиацией, быстро диффундируют к рядом расположенным границам нанозерен и там

аннигилируют). Улучшение химической стойкости отчасти связано с наноскопической гладкостью, т.к. молекулы посторонних химических активных веществ имеют гораздо меньшую вероятность, зацепившись за неровности, удержаться на поверхности на время, необходимое для начала реакции. С другой стороны, созданные обкаткой у поверхности сжимающие напряжения препятствуют формированию оксидов, т.к. последние имеют более высокий удельный объем по сравнению с исходными металлами. Акустическая спектроскопия показала, что модули упругости в приповерхностном слое понижены, что, на первый взгляд, противоречит наблюдаемому там же повышению микротвердости. Но и то, и другое объясняется наноструктуризацией. Границы нанозерен препятствуют движению дислокаций, повышая микротвердость. С другой стороны, при формировании регулярной структуры нанограниц возникает метастабильный минимум энергии. Под действием внешней нагрузки нанограницы будут смещаться обратимо, потом возвращаясь в прежние квазиравновесные положения. Это обеспечивает и понижение устредненных упругих модулей, и увеличение декремента затухания ультразвука (что и наблюдается экспериментально). При нанесении на обкатываемую поверхность инородных химических веществ глубина их проникновения намного больше, чем при обычной диффузии. Это объясняется интенсивным массопереносом между поверхностью и объемом при движении шарика, что создает новые возможности для улучшения свойств поверхностей различных изделий.

### **ТВЕРДЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ С ДОБАВКАМИ СЕРЕБРА ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР**

Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А., Штанский Д.В.  
*НИТУ «МИСИС», Москва*

Одним из основных вызовов в исследованиях связанных с твердыми смазками является разработка материалов, обладающих одновременно низким коэффициентом трения и высокой износостойкостью в широком диапазоне температур. Наноконпозиционные покрытия, которые могут сочетать в себе преимущества твердых и самосмазывающих материалов, являются перспективными для различных трибологических применений при различных температурах. Введение мягких пластичных компонентов, таких как серебро, позволяет снизить коэффициент трения без существенной потери твердости и износостойкости. В представленной работе изучены две группы многокомпонентных наноконпозиционных покрытий: VCN-Ag и TiNbCN-Ag. Покрытия были получены методом

магнетронного распыления, комбинированного с ионным распылением композиционных и металлических мишеней. Структура и фазовый состав покрытий были изучены методами РФА, просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии, Рамановской спектроскопии и МРСА. Наноконпозиционные покрытия VCN-Ag обладали твердостью 10 – 25 ГПа и уникально высокой износостойкостью  $2.0 \cdot 10^{-8} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$ . Значительное снижение коэффициента трения покрытий при температурах выше 400 °С было достигнуто за счет формирования смазывающих фаз  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{Ag}_x\text{V}_y\text{O}$  при нагреве покрытий. Твердость покрытий TiNbCN-Ag находилась в диапазоне 10 – 41 ГПа в зависимости от концентрации серебра (3 – 16 ат.%). Наноконпозиционные покрытия TiNbCN-Ag демонстрировали низкие значения приведенного износа  $1.7\text{--}3.6 \cdot 10^{-6} \text{ мм}^3/\text{Н} \cdot \text{м}$  вне зависимости от содержания серебра. При комнатной температуре коэффициент трения покрытий без и с добавками серебра составлял 0,25 – 0,30. При температурах выше 450 °С покрытия TiNbCN-Ag и обладают более низкими значениями КТ по сравнению со значениями для TiNbCN за счет размазывания серебра в зоне трибологического контакта, более того покрытия содержащие серебро, демонстрировали повышенную стойкость к окислению за счет самозалечивания дефектов и трещин, образующихся при нагреве. Максимальная разница в значения КТ была зафиксирована при 700 °С: 0,80 (TiNbCN) и 0,45 (TiNbCN-Ag).

*Авторы благодарят Российский фонд фундаментальных исследований за поддержку проводимых исследований (Соглашение № 16-29-05328\16)*

## СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ-ОРИЕНТАНТОВ

Левченко В.А.<sup>1</sup>, Буяновский И.А.<sup>2</sup>, Большаков А.Н.<sup>2</sup>, Матвеев В.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва  
vladlev@mail.ru

В последнее время в машиностроении все большее применение находят тонкие покрытия, в частности, для работающих с трением прецизионных деталей машин, измерительного, режущего и деформирующего инструментов. Использование покрытий позволяет обеспечить более высокий ресурс и надежность трибосоприжения, а также расширить границы его работоспособности [1-2]. Ранее нами было установлено, что многослойные алюмонитридные покрытия, обладая высоким износостойким эффектом, повышают ресурсосберегающие

свойства трибологических материалов при граничном трении. В связи с этим актуальным представляется дальнейшие исследования фрикционных характеристик многослойных алюмонитридных покрытий, для поверхностных слоев которых могут быть использованы тонкие наноструктурированные алмазоподобные покрытия на основе углерода с высоким содержанием  $Sp^3$  фазы [2].

В настоящей работе рассматривается развитие уникального метода синтеза композиционных покрытий на основе наноструктурированного алюмонитрида титана и алмазоподобного углерода с высоким содержанием  $Sp^3$  фазы. Для увеличения скорости осаждения алюмонитридных наноструктурированных покрытий использовался PVD метод осаждения, который претерпел некоторые технологические изменения. В результате, на основе специально сконструированных источников синтеза, были получены и исследованы физико-химические и трибологические свойства наноструктурированных покрытий на основе наноструктурированного алюмонитрида титана и алмазоподобного углерода с высоким содержанием  $Sp^3$  фазы. Полученные покрытия имели хорошую адгезию к поверхности модельных образцов.

При проведенных трибологических испытаниях наноструктурированных покрытий выявлен эффект снижения коэффициента трения с увеличением нагрузки, что говорит о хорошем экранирующем и антифрикционном действии алмазоподобных покрытий. Довольно высокие давления, развиваемые в контакте пары трения, не привели к появлению дефектов покрытия, что говорит о его высокой несущей способности и износостойкости. Проведенные эксперименты показали, что наноструктурированные покрытия на основе алюмонитрида титана и алмазоподобного углерода с высоким содержанием  $Sp^3$  фазы на закаленной стали в паре с твердым сплавом имеют низкий коэффициент трения, практически не изменяющийся в широком диапазоне нагрузок. Полученные покрытия сохраняют антифрикционный эффект даже в жестких условиях сухого трения.

### **Литература**

1. Levchenko V., Buyanovsky I., Zakharov K., Bol'shakov A., Matveenko V. New generation carbon coatings with monocrystalline structure as the promising new method of oil lubricity increasing. In: Proceedings of Malaysian International Tribology Conference 2015, Malaysian Tribology Society (MYTRIBOS) Kuala Lumpur, MALAYSIA, p. 7-8
2. Vladimir Levchenko, Ilia Buyanovsky, Andrej Bolshakov, Vladimir Matveenko. Green Tribology: Influence of New DLC Coatings-Orientants and Amorphous on Antifricition Properties of Lubricants. Journal of Electrical Engineering, David Publishing Company, USA, 2014, Vol. 2, № 1, p. 39-48

**НАНОСТРУКТУРНЫЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ Mo-Si-B С ВЫСОКОЙ ЖАРОСТОЙКОСТЬЮ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 1000-1700<sup>0</sup>С**

Кириуханцев-Корнеев Ф.В., Швындина Н.В., Штанский Д.В., Левашов Е.А.

*НИТУ «МИСЦ», Москва*

*kiruhancev-korneev@yandex.ru*

Покрытия в системе Mo-Si-B обладают комплексом уникальных свойств, среди которых можно отметить высокую жаростойкость, коррозионную стойкость, стойкость к термоциклированию, хорошие диффузионно-бакрьерные свойства, механические и трибологические характеристики. Известны следующие методы получения покрытий Mo-Si-B: осаждение из шликеров [1], плазменное и детонационное напыление [2], осаждение из расплавов солей [3], диффузионное насыщение [4]. В то же время в литературе практически отсутствуют данные по нанесению покрытий с применением вакуумных ионно-плазменных методов. Целью данной работы являлась оптимизация технологии нанесения покрытий Mo-Si-B с помощью магнетронного распыления композиционных мишеней, комплексному исследованию их структуры и свойств.

Мишени-катоды MoSiB с содержанием кремния в диапазоне 10-60 ат. % были изготовлены методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [5] с использованием порошков молибдена, бора и кремния. Магнетронное распыление мишеней проводилось в среде Ar, для ряда экспериментов также было апробировано введение в состав покрытий азота за счёт распыления в газовых смесях Ag+N<sub>2</sub> [6]. В качестве подложек использовались Mo, сплавы Ni-Cr, WC-Co, а также Si, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, УУКМ. Для исследования жаростойкости, термической стабильности и стойкости к диффузии элементов из подложки, были проведены изотермические отжиги полученных покрытий на воздухе в интервале температур 1000-1700<sup>0</sup>С. Структура исходных и подвернутых термической обработке покрытий исследовалась с использованием методов РЭМ-ЭДС, ПЭМ, РФА, в том числе при нагреве, ИК- и КР-спектроскопии, РФЭС и ОЭСТР. Механические свойства были измерены с помощью наноиндентирования. Были проведены высокотемпературные трибологические испытания и эксперименты по термоциклированию.

Полученные результаты показали, что основу покрытий при малом содержании кремния составляет фаза t-MoB, при высоком - гексагональная фаза h-MoSi<sub>2</sub>, размер кристаллитов которой не превышает 50 нм. Также обнаружено формирование аморфных прослоек переменного состава. Покрытия обладают хорошей адгезионной прочностью к различным подложкам (в случае подложки WC-Co

критическая нагрузка разрушения составляет 40-60 Н), что достигается за счёт интенсивной ионной очистки ионами  $Ar^+$  в вакуумной камере непосредственно перед нанесением покрытий. Твёрдость покрытий составляет от 20 до 35 ГПа, упругое восстановление достигает 70 %. Предельные температуры, при которых покрытия успешно сопротивляются окислению, возрастают с 600 до 1700<sup>0</sup>С при увеличении содержания кремния с 4 до 65 ат. %. Установлено что слой  $SiO_2$ , формирующийся на поверхности покрытий в процессе выдержки на воздухе обуславливает высокую жаростойкость покрытий Mo-Si-B. Обсуждается поведение покрытий при различной длительности изотермической выдержки, а также их устойчивость к термоциклированию.

1. Yu-Lei Zhang et al., Corrosion Science 72 (2013) 150–155.
2. N. Nomura et al. Intermetallics 11 (2003) 735–742.
3. Kuznetsov S. A. et al., Surf. & Coat. Technol. 201 (2006) 971–978.
4. Perepezko J. H. et al. Surf. & Coat. Technol. 207 (2012) 614–619.
5. Levashov E.A. et al. Ceramics International, 40 ( 2014) 6541-6552
6. Ф.В. Кирюханцев-Корнеев и др. Физикохимия поверхности и защита материалов, 51 (2015) 503-511

**ЛЕГИРОВАННЫЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ,  
ПОЛУЧЕННЫЕ ВАКУУМНЫМИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ  
МЕТОДАМИ – ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И  
НАНОКОМПОЗИТНАЯ СТРУКТУРА**

Хрущов М.М., Марченко Е.А., Левин И.С.

*Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва  
michel\_x@mail.ru*

Обсуждаются результаты комплексных исследований влияния технологии и условий напыления, а также типа легирующих добавок на особенности микроструктуры, физико-механические, трибологические характеристики и особенности фрикционно-усталостных повреждений легированных алмазоподобных покрытий, полученных с использованием вакуумных ионно-плазменных методов. Покрытия, нанесенные на стальные подложки, получали, как с помощью магнетронного и вакуумно-дугового реактивного напыления в активной углеводородной атмосфере, так и путем плазмохимического осаждения (РА CVD) с использованием кремнеорганических газообразных прекурсоров. В роли легирующих элементов выступали металлы VI А группы, кремний, азот и кислород. При исследовании структуры и свойств покрытий были использованы



рентгеновская дифрактометрия (в том числе, анализ функций радиального распределения), электронная и оптическая металлография, микрорентгеноспектральный анализ, спектроскопия комбинационного рассеяния, методы измерений кинетической микро- и нанотвердости покрытий. Трибологические исследования проводили на шариковом трибометре при нагрузках 0,02...0,2 Н. В качестве контртела использовали сферы из нитрид-кремниевой керамики диаметром 6 мм, что позволяло получать контактные давления в диапазоне до ~500 МПа.

В результате проведенных исследований было показано наличие корреляции между структурным состоянием алмазоподобных вакуумных покрытий, легированных металлами VI А группы, технологией их получения и трибологическими свойствами. Наиболее высокие трибологические характеристики показали нанокompозитные покрытия, легированные хромом, содержавшие металлические включения размером  $> 10$  нм, карбидные и нитридные включения размером  $< 2$  нм. Алмазоподобные покрытия, легированные Мо и W, имели аморфную структуру с корреляционным радиусом  $< 1$  нм, а их трибологические параметры были существенно ниже, чем при легировании хромом.

Установлено, что легирование азотом при вакуумно-дуговом напылении позволяет повысить трибологические параметры по сравнению с такими же, но нелегированными покрытиями.

В случае легирования азотом покрытий, полученных с использованием карбидообразующих металлов и углеводородсодержащих активных атмосфер можно, по-видимому, также рассчитывать на положительный эффект. В то же время найдено, что использование добавок кислорода к активной атмосфере не ведет к улучшению трибологических характеристик, связанному с возможностью образования наноразмерных оксидных фаз, что объясняется эффектами резкого обезуглероживания покрытий и исчезновением в них алмазоподобной структуры.

При исследовании дорожек трения в ряде относительно «толстых» покрытий, имеющих толщину ~ нескольких мкм, авторам удалось обнаружить наличие следов фрикционно-усталостного разрушения. В то же время, в относительно «тонких» (300...500 нм) покрытиях, в которых поверхность покрытия, как оказалось, фактически «наследует» зеренную структуру материала основы, было установлено, что процессы разрушения при трении зарождаются в области границ и стыков зерен подложки. Отмечены также существенные отличия в характере поверхностных разрушений, имеющих место на дорожках трения алмазоподобных покрытий, легированных сочетанием кремний-молибден и только кремнием.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-08-05264.*

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК  
КАРБОНИТРИДА БОРА, ИЗМЕРЕННЫЕ МЕТОДАМИ ИЗГИБА  
ПОДЛОЖКИ И НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ**

Шаяпов В.Р.<sup>1</sup>, Меренков И.С.<sup>1</sup>, Хомяков М.Н.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск*

<sup>3</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск  
shayapov@ngs.ru*

Пленки карбонитрида бора  $BC_xN_y$ , получаемые методами химического и физического осаждения из паров борорганических соединений, обладают высокой твердостью, износостойкостью, химической инертностью. Для процессов CVD характерно изменение физических свойств пленок в широких пределах при изменении условий осаждения – температуры процесса, общего давления и состава газовой фазы в реакторе. Таким образом, актуален поиск оптимальных условий процесса синтеза, при которых формируются пленки с наилучшим набором физико-механических свойств, необходимым для применения пленок в качестве защитных покрытий различного назначения. Важной задачей является исследование механических и трибологических характеристик пленок  $BC_xN_y$  (твердости, коэффициента трения и пр.) [1]. Тем не менее, имеется очень малое количество работ, где были бы изучены механические напряжения и коэффициенты термического расширения (КТР) пленок  $BC_xN_y$ . Эти величины определяют ограничения на материалы подложек, толщины пленок и диапазоны рабочих температур. Целью данной работы является исследование пленок карбонитрида бора, полученных методом химического осаждения из газовой фазы при пониженном давлении из борорганического соединения триэтиламинборана  $(C_2H_5)_3N \cdot BH_3$  [2]. Данное вещество выбрано, так как оно содержит все три элемента, входящие в состав карбонитрида бора. В качестве подложек использовались тонкие балки ( $3 \times 20 \times 0,15$  мм<sup>3</sup>) монокристаллического кремния в плоскости (001), направление длинной стороны – [110].

Механические напряжения, модули Юнга и коэффициенты термического расширения (КТР) пленок карбонитрида бора определены путем совместного применения метода изгиба подложки и наноиндентирования. Метод изгиба подложки основан на измерении деформации системы пленка-подложка под действием механических напряжений ростового и термического происхождения. В исследованиях использована установка, реализующая оптический метод измерения радиуса кривизны системы пленка-подложка. Механические напряжения рассчитывались по формуле Стоуни. Измерения проводились с

нагреванием образцов до 150 °С. Температурный коэффициент механических напряжений равен произведению модуля Юнга пленки на разность КТР пленки и подложки, поэтому, зная модуль Юнга, можно определить КТР. Для определения модуля Юнга пленки применялся метод наноиндентирования.

Приведены результаты исследования пленок карбонитридов бора, полученных при изменении температуры в реакторе в диапазоне 500-800 °С. Установлено, что пленки находятся в состоянии ростовых напряжений растяжения. Рассчитаны величины модуля Юнга и КТР. Полученные результаты интерпретированы на основе результатов исследований пленок  $BC_xN_y$  комплексом современных физико-химических методов исследования состава и структуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ № МК-7650.2016.8.*

1. Kurapov D., Schneider J.M. Plasma Chem. Plasma Process. 2005. V. 25, N. 6. P. 613-623.
2. Косинова М.Л., Румянцев Ю.М., Голубенко А.Н. и др. Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 4. С. 447-455.

## **ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ**

Голосов Е.В.<sup>1,2</sup>, Колобов Ю.Р.<sup>1,2</sup>, Жидков М.В.<sup>1</sup>, Колобова А.Ю.,  
Кудряшов С.И.<sup>3</sup>, Макаров С.В.<sup>3</sup>, Ионин А.А.<sup>3</sup>, Лигачев А.Е.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, НОЦ "Наноструктурные материалы и нанотехнологии",  
Белгород*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

<sup>3</sup>*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Москва*

<sup>4</sup>*Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва  
golosov@bsu.edu.ru*

В последние годы в современной науке и технике особый интерес вызывают модификация поверхности фемтосекундным лазерным облучением (ФЛО) и формируемые при таком воздействии пространственно-периодические наноструктуры. Преимуществом ФЛО является малая – суб- и около-микронная – глубина зоны теплового воздействия, позволяющая осуществлять сильнолокализованную модификацию отдельных участков поверхности обрабатываемых материалов с их быстрым нагревом до температуры плавления и охлаждением с высокой скоростью. При такой

обработке возможно инициирование структурно-фазовых превращений в приповерхностных (суб- и около-микронных) слоях.

В настоящей работе с использованием просвечивающей электронной микроскопии, в том числе высокого разрешения, исследовано влияние фемтосекундного лазерного облучения (Иттербиевый волоконный лазер ( $\lambda = 1030$  нм,  $\tau \approx 300$  фс,  $E \leq 10$  мкДж) и титан сапфировый лазер (ИК-лазер,  $\lambda = 744$  нм,  $\tau \approx 120$  фс,  $E \leq 8$  мДж)) на структурно-фазовое состояние приповерхностных слоев  $\alpha$ - и  $\alpha + \beta$  титановых сплавов ВТ1-0 (в крупнозернистом и наноструктурированном состоянии) и ВТ6, а также никелида титана.

В результате фемтосекундной лазерной обработки (ИК-лазер,  $\lambda = 744$  нм,  $\tau \approx 120$  фс,  $E \leq 8$  мДж) при выбранных условиях облучения на поверхности исследуемых титановых сплавов ВТ1-0, ВТ6 и никелида титана формируется пространственная периодическая структура, представляющая собой достаточно равномерное чередование выступов (порогов) и впадин. Ширина порогов колеблется в диапазоне от 200 до 400 нм, средняя периодичность составляет порядка 500 нм. На порогах наблюдаются наноразмерные фрагменты в виде капель сферической формы, вероятно являющихся продуктами абляционных процессов. По данным просвечивающей электронной микроскопии фемтосекундное лазерное облучение приводит к формированию нанокристаллической структуры (НК) с размером элементов структуры (зерен) примерно от 20 до 50 нм и тонкого поверхностного слоя диоксида титана. При этом толщина слоя с нанокристаллической структурой зависит от плотности энергии лазерного облучения и изменяется в пределах от нескольких десятков нанометров до 1-1,5 мкм.

Обработка поверхности титановых сплавов ВТ1-0 и ВТ6 иттербиевым волоконным лазером ( $\lambda = 1030$  нм,  $\tau \approx 300$  фс,  $E \leq 10$  мкДж) приводит по данным просвечивающей электронной микроскопии к формированию многофазных нанокристаллических оксидных слоев толщиной до 60 мкм. Фазовый состав сформированного на поверхности технически чистого титана марки ВТ1-0 оксидного слоя представлен оксидными фазами на основе титана: диоксида титана  $\text{TiO}_2$  (рутил, анатаз) и монооксида титана ( $\text{TiO}$ ), а на поверхности титанового сплава ВТ6 фазами на основе титана и алюминия: преимущественно рутилом ( $\text{TiO}_2$ ) и незначительным содержанием анатаза ( $\text{TiO}_2$ ), а также титаната алюминия ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ). Предполагается, что оксидный слой на поверхности технически чистого титана ВТ1-0 и титанового сплава ВТ6 при фемтосекундном лазерном облучении на воздухе образуется в результате осаждения продуктов лазерной абляции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант Президента РФ МК-7239.2015.8).*

**ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НАНОКЛАСТЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ С  
УПРАВЛЯЕМОЙ ТОПОЛОГИЕЙ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ  
ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ;  
ВЕРИФИКАЦИЯ КВАНТОВЫХ СОСТОЯНИЙ В  
ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ**

Аракелян С.М., Кучерик А.О., Кутровская С.В., Осипов А.В.,  
Скрябин И.О.

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н. Г. Столетовых,  
Владимир, arak@vlsu.ru*

1. Выявление квантовых состояний в нанокластерных полупроводниковых/ металлических структурах при регистрации прыжковой/туннельной электропроводимости и возможные механизмы их проявления рассмотрены в данной работе как в экспериментальном, так и в теоретических аспектах. С помощью различных используемых нами методов, в т.ч. лазерной абляции вещества с поверхности твердого тела (в поле от непрерывного до фемтосекундного лазерного излучения), мы получали наноструктурированные тонкие пленки на подложках, для которых возможность управления изменением их свойств реализуется благодаря разной топологии подобных синтезируемых систем. Проанализированы особенности гранулированной электропроводимости в измеренных зависимостях вольт-амперных характеристик и электросопротивления для нанокластерных полупроводниковых и биметаллических тонких пленок разного состава. Они могут определять функциональные возможности использования подобных структур в системах фотоники и электроники для различных приложений.

2. Основная проблема современного этапа развития нанотехнологий – огромный объем подчас чисто эмпирической информации и набор фактов (в т.ч. с многочисленными экспериментальными зависимостями и измерениями, очень конкретными и в очень узких специфических сегментах исследований), которые не всегда обосновываются в рамках фундаментальных подходов с учетом последних достижений и приоритетов ключевых разделов физической науки и возможных приложений.

С другой стороны, для многих современных «горячих точек» исследований по фотонике (макроскопические квантовые состояния, локализация и квантовые свойства/состояния света, метаматериалы, квантовые устройства фотоники и др.) базовые принципы и их следствия были достаточно полно поняты уже давно, но переформулируются и переоткрываются в новых терминах с новыми акцентами на перспективу, что создает иллюзию новых подходов (правда, с учетом огромных вычислительных возможностей и уникальной экспериментальной

техники). Поэтому обращение к результатам исследований, в первую очередь, отечественных классиков и последующим достижениям их научных школ – необходимое условие успешного развития фотоники и оптоэлектроники и их прорывных применений в нашей стране.

3. При рассмотрении физических процессов в наноструктурированных материалах проявляются три типа эффектов в отличие от массивных (исходных) образцов. Первое, – это квантоворазмерные эффекты для нанобъектов с размерами, сравнимыми с длиной волны де-Бройля, что реализуется для наноструктур размером порядка 10 нм (число атомов  $<10^3$ ) с высокой поверхностной плотностью массивов наночастиц (не менее  $10^{11} \text{ см}^{-2}$ ). Второе, – поверхностные эффекты, приводящие к новым электронным и фононным состояниям из-за сильно развитой поверхности, большой площади раздела фаз и прочности их границ раздела, способствующей увеличению стойкости наноструктур к деформациям, а также – дефекты поверхности, способствующие появлению сильного электрического поля на границах этих дефектов. Третье, – эффекты локального поля, определяемые размерами, формой и упорядоченностью нанобъектов в структуре материала, напрямую определяющие физико-химические свойства наноматериалов и их уникальные свойства.

Влияние ряда этих эффектов на топологические, электрофизические и оптические свойства нанокластерных структур обсуждается в докладе в аспекте проявления макроскопических квантовых состояний и эффектов корреляции при комнатных температурах.

## ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ

Замулаева Е.И., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.

*НИТУ «МИСус», Москва*

*Научно-учебный центр СВС МИСус-ИСМАН, Москва*

*zamulaeva@gmail.com*

МАХ-фазы – семейство тройных карбидных или нитридных соединений с общей формулой  $M_n+1AX_n$ , где  $n = 1, 2$  или  $3$ ; М – переходный металл; А – преимущественно элемент IIIA или IVA подгрупп Периодической системы; Х – углерод или/и азот [1–3]. При получении покрытия методом электроискрового осаждения на основе МАХ-фазы  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  непростой задачей остаётся достижение его фазовой чистоты. В случае высокоэнергетического режима в токе аргона на начальной стадии формирования электроискрового покрытия образуется слой карбида титана в результате протекания химической

реакции между электродом  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  и титаном подложки, который в дальнейшем выполняет положительную роль диффузионного барьера. В низкоэнергетическом режиме химическая реакция между электродом  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  и титаном не завершаются на протяжении всего цикла электроискровой обработки и МАХ-фаза практически полностью расходует в реакции [1].

Дилемма выбора высоко- или низкоэнергетического режима заключается в невозможности одновременно совместить желаемые свойства покрытия (шероховатость, состав, структура, однородность, толщина и пр.). На высокоэнергетическом режиме можно получить сравнительно толстое покрытие 70-80 мкм со значительным содержанием МАХ- фазы  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , но при этом покрытие имеет слишком высокую шероховатость. Во втором случае, при низкой энергии разряда, имеем незначительную шероховатость покрытия, но при этом не получаем нужного фазового состава. Для получения МАХ-фазы на низкоэнергетическом режиме опробованы два варианта: нагрев покрытия и предварительное создание подслоя карбида титана [2]. При наличии необходимого элементного состава покрытие преимущественно состоит из МАХ-фазы при отжиге в течение часа 1 при 700 °С на воздухе. Предварительно сформированный подслоя карбида титана, препятствует диффузии титана из подложки в покрытие в процессе ЭИЛ, тем самым предотвращая химическое взаимодействие  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  с титаном.

Методами СЭМ, РСА, ОЭСТР, РФС исследованы структурно-фазовые состояния покрытий. Покрытия после отжига, а также нанесенные на подслоя из TiC, обладают высокой износостойкостью, а их коэффициенты трения при температурах 25 °С и 700 °С имеют значения 0,6 и 0,4, соответственно. Испытания на стойкость к высокотемпературному окислению показали, что покрытия успешно защищают титановый сплав до  $T=1000$  °С благодаря появлению на поверхности защитных оксидных пленок из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а причиной их разрушения является образование сквозных трещин, по которым кислород проникает вглубь до подложки с образованием  $\text{TiO}_2$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (соглашение № 14-19-00273)*

1. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Sviridova T.A., Shvyndina N.V., Petrzhik M.I., Pulsed Electrospark Deposition of MAX phase  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  Based Coatings on Titanium Alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2013, 235, pp. 454–460
2. Zamulaeva E.I., Levashov E.A., Skryleva E.A., Sviridova T.A., Kiryukhantsev-Korneev Ph.V., Conditions for formation of MAX phase  $\text{Cr}_2\text{AlC}$  in electrospark coatings deposited onto titanium alloy, *Surface and Coatings Technology*, 2016, 298, pp. 15–23

**СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ Ti-Ta СПЛАВОВ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ НИКЕЛИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ ПУТЕМ ЧЕРЕДОВАНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ**

Мейснер Л.Л.<sup>1,4</sup>, Марков А.Б.<sup>2</sup>, Ротштейн В.П.<sup>1,3</sup>, Мейснер С.Н.<sup>1,4</sup>,  
Озур Е.Г.<sup>2</sup>, Яковлев Е.В.<sup>2</sup>, Полетика Т.М.<sup>1</sup>, Гирсова С.Л.<sup>1</sup>, Семин В.О.<sup>1,4</sup>,  
Миронов Ю.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск,  
llm@ispms.tsc.ru*

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

<sup>3</sup>*Томский государственный педагогический университет, Томск*

<sup>4</sup>*Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
Томск*

В настоящее время наиболее часто отмечают следующие факторы, ограничивающие применение сплавов на основе никелида титана в медицине: опасность выхода в биосреду токсичного Ni и недостаточный уровень рентгеноконтрастности миниатюрных имплантатов из этих сплавов [1]. Идеальным способом преодоления этих ограничений является создание на поверхности TiNi имплантатов защитного слоя толщиной до нескольких микрометров, обладающего высокой биохимической и биомеханической устойчивостью к нагрузкам в агрессивных биосредах, а также более высокой рентгеноконтрастностью.

В докладе представлены первые результаты нового цикла исследований, связанных с созданием на TiNi подложках тонких (толщиной 1-2 мкм) барьерных поверхностных слоев из безникелевых сплавов со свойствами сверхэластичности. Предложен и реализован метод формирования на TiNi подложке поверхностного сплава толщиной ~1 мкм, близкого по составу к Ti<sub>70</sub>Ta<sub>30</sub>. Метод основан на многократном чередовании операций магнетронного со-осаждения тонких Ti<sub>70</sub>Ta<sub>30</sub> пленок и их жидкофазного перемешивания с подложкой микросекундным низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком НСЭП [2].

Результаты структурных исследований методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (включая рентгеноспектральный микроанализ), рентгеновской дифрактометрии, электронной Оже-спектроскопии показали, что на поверхности TiNi синтезирован химически однородный по глубине и площади поверхности слой нового сплава состава, близкого к расчетному. Обсуждаются результаты исследований элементного, фазового составов и структуры тонкопленочного Ti-Ta покрытия и поверхностного Ti-Ta сплава толщиной ~1мкм.



*Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РФФ № 15-13-00023 (от 18.05.2015 г.)*

**Цитируемая литература:**

- [1] Shape memory alloys for biomedical applications, Ed. by T. Yoneyama and S. Miyazaki, CRC Press, Boca Raton, FL, 2009, 337 p.  
[2] G.E. Ozur, D. I. Proskurovsky, V. P. Rotshtein, and A. B. Markov, Laser Part. Beams 21, 157–174 (2003).

**НАНОФОТОХРОМИЗМ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Барачевский В.А.

*ФНИЦ «Кристаллография и фотоника», Центр фотохимии РАН, Москва  
barva@photonics.ru*

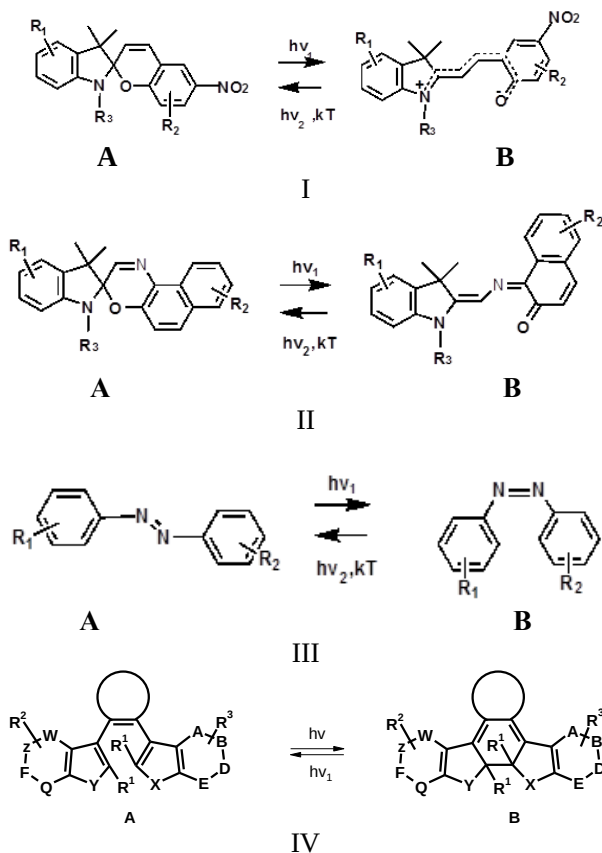
Фотохромизм является важным направлением фотохимии, обеспечивающим развитие современной фотоники. Это явление основано на обратимых фотопревращениях фотохромных соединений между двумя состояниями, обладающих различными химическими и физическими свойствами.

В последние годы системы и материалы, содержащие фотохромные наночастицы, вызывают все возрастающий интерес. К их числу относятся агрегаты и нанокристаллы фотохромных соединений, а также наноразмерные системы типа ядро-оболочка. В последних системах в качестве ядра применяются неорганические наночастицы благородных металлов, оксидов металлов, квантовые точки и полимерные наночастицы. Оболочка состоит из фотохромных молекул или их агрегатов, химически или физически взаимодействующих с поверхностью ядер. Это направление в области фотохромизма получило название нанофотохромизма, которое включает разработку методов получения, исследования свойств и применения фотохромных наночастиц.

В докладе сделан анализ современных достижений в области нанофотохромизма органических систем с учетом результатов собственных исследований.

К настоящему времени разработано ряд методов получения фотохромных наночастиц. Для получения собственно фотохромных наночастиц используются методы переосаждения и лазерной абляции в растворах. Наибольшее внимание уделяется методам получения фотохромных наночастиц типа ядро-оболочка, в которых в качестве ядра используются полимеры, окислы (особенно  $\text{SiO}_2$ ), квантовые точки (полупроводниковые нанокристаллы), наночастицы лазерных кристаллов и драгоценных металлов Ag и Au. Для получения оболочки применяются

термически обратимые (спиропираны I, спирооксазины II, азокрасители III и др.) и термически необратимые (диарилэтены IV и др.) фотохромные соединения.



Направления фундаментальных исследований фотохромных наночастиц определяются возможностями их применения. В настоящее время сформировалось два основных направления применения: фотоуправляемые флуоресцентные метки для биологии и медицины и флуоресцентные фотопереклюатели для оптической памяти и интегральной оптики. В связи с этим особый интерес представляют фотохромные наночастицы с фотоуправляемой неструктивной флуоресценцией, основанной на Фёрстовском резонансном переносе энергии. С развитием нанофотохромизма открываются также перспективы применения фотохромных наночастиц в сенсорике и индивидуальной радиационной дозиметрии.

## ПЛЕНКИ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА И МЕДИ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Буданов А.В.<sup>1</sup>, Власов Ю.Н.<sup>1</sup>, Домашевская Э.П.<sup>2</sup>, Руднев Е.В.<sup>2</sup>,

Рябцев С.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет инженерных технологий,

Воронеж, budanova9@gmail.com

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, [rudnev@phys.vsu.ru](mailto:rudnev@phys.vsu.ru)

Присутствие в оксиде и халькогениде металла одного и того же катиона упрощает технологию изготовления р-п гетероструктур, перспективных для создания фотоэлементов. Оксидные пленки синтезированы двумя методами. Во-первых, магнетронным напылением тонких слоев металлов с последующим их окислением в кислородсодержащей среде при заданной температуре и времени окисления. Метод позволяет получать дефектные по стехиометрии оксидные пленки с малым сопротивлением и высокой прозрачностью в диапазоне длин волн 500-1300 нм. Примесное оптическое поглощение, обусловленное, в основном, вакансиями кислорода, проявляется в более коротковолновой части спектра. Легирование оксидного слоя элементами меньшей валентности, чем валентность основного металла, приводит к повышению концентрации вакансий кислорода и повышению степени нестехиометричности оксида, которая увеличивает его электропроводность. Во-вторых, оксидные слои получены методом термического разложения металл-органических алюкосоединений и неорганических соединений типа хлоридов  $Me(y)Cl(x)$ . Пленки сформированы путем нанесения реактивов на подложки с использованием центрифуги и последующей термохимической обработки.

Для получения пленок халькогенидов олова и меди, полученных магнетронным распылением в плазмообразующей среде аргона, использована обработка тонких металлических слоев в парах халькогенов, в частности серы, в реакционной камере типа квазизамкнутого объема (КЗО). Методу КЗО присущ так называемый эффект паровой пробки, заключающийся в том, что во время испарения материала его пары достигают технологических отверстий камеры КЗО и затрудняют проникновение газа остаточной атмосферы из внешнего технологического объема. Формирование пленок сульфида олова проводилось при температуре подложки в интервале  $T_{\text{sub}} = 320\text{--}345\text{ }^{\circ}\text{C}$ , источника серы  $T = 110\text{--}125\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; сульфида меди при температуре подложки  $T_{\text{sub}} = 90\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температуре источника серы  $T = 80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Время отжига в парах халькогена варьировалось в пределах 20–35 мин. Геометрические размеры реакционного пространства между испарителем

и подложкой в КЗО корректировались подбором высоты средней части разъёмной конструкции. Камера КЗО выполнена из графита. Использовался пиролитический плотный графит высшего сорта марки МПГ-6 с содержанием примесей не более  $5 \cdot 10^{-4} \%$ .

Идентификация образцов проводилась методами рентгеноструктурного и рентгеноспектрального микроанализа. Состав пленок определяется соотношением компонентов: Cu 66,37–66,46 вес.% (50 ат. %), S 33,46–33,54 вес.% (50 ат.%); Sn 66,46–66,48 вес.% (50 ат.%), S 33,43–33,53 вес.% (50 ат.%) и соответствует соединениям  $\text{Cu}(0,98)\text{S}(1,02)$ – $\text{Cu}(1,0)\text{S}(1,0)$  и  $\text{Sn}(0,99)\text{S}(1,01)$ – $\text{Sn}(1,0)\text{S}(1,0)$ . Фазовый анализ показал, что включений стехиометрического состава  $\text{SnS}_2$  и  $\text{Sn}_2\text{S}_3$  в плёнках сульфида олова; состава  $\text{CuS}_2$  в пленках сульфида меди не обнаружено. Это также подтверждается значениями работ выхода, определёнными методом зонда Кельвина 4,7эВ для SnS и 4,1эВ для CuS. Методом силовой микроскопии установлено, что пленки SnS и CuS однородны по фазовому составу.

Гексагональная структура плёнок CuS относится к ковеллитам пространственной группы  $P6_3/mmc$   $a=0,379$  нм,  $c=1,63$  нм. Преимущественными плоскостями роста как плёнок CuS, так и SnS являются (110) и (102). Методами АСМ спектроскопии и сканирующей микроскопии установлено, что размеры кристаллитов для плёнок CuS уменьшаются от 700–900 нм при температуре роста  $T_{\text{sub}}=120^\circ\text{C}$  до 100 нм при  $T=80^\circ\text{C}$ ; SnS от 3000 нм при  $T_{\text{sub}}=345^\circ\text{C}$  до 150 нм при  $T=320^\circ\text{C}$ .

## ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ И ДРУГИХ ФАЗ СИСТЕМЫ Sb-Te ПАРОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Кузнецов П.И., Якушева Г.Г., Лузанов В.А., Житов В.А., Захаров Л.Ю.  
Институт радиотехники и электроники имени В. А. Котельникова РАН,  
Москва, [pik218@ire216.msk.su](mailto:pik218@ire216.msk.su)

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  принадлежит к новому классу материалов физики конденсированных сред, а именно, к классу 3D топологических изоляторов [1]. В последние годы тонкие слои этого материала стали применять в качестве насыщающихся поглотителей в волоконных лазерах с пассивной синхронизацией мод для формирования сверхкоротких лазерных импульсов [2]. В системе Sb-Te между фазами  $\text{Sb}_2$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  существует множество промежуточных фаз гомологической серии  $m\text{Sb}_2 \cdot n\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , ряд из которых с высоким содержанием сурьмы применяются в качестве элементов памяти основанной на фазовом переходе из аморфного состояния в кристаллическое [3]. Мы впервые получили наноструктуры ряда фаз системы Sb-Te методом

парофазного осаждения из металлоорганических соединений на сапфировых подложках и кварцевых поверхностях оптического лазерного волокна. Для пассивации оборванных связей подложки, препятствующих осаждению, использован тонкий буферный слой ZnTe. Осаждение проводили в атмосфере водорода в интервале температур 330-460 °С при использовании диэтилцинка, триметилсурьмы и диэтилтеллурида в качестве исходных реагентов. Осуществлялся in-situ контроль оптической плотности покрытия в процессе осаждения. Постростовую характеризацию осажденных пленок проводили методами электронной микроскопии, энергодисперсионного анализа, рентгеновской дифракции и рамановской спектроскопии. В частности, установлено, что при температуре 420°С путем изменения соотношения Te/Sb в паровой фазе от 0 до 2.2 в твердой фазе может быть осажден ряд промежуточных соединений  $m\text{Sb}_2 \cdot n\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Для некоторых эпитаксиальных пленок на сапфире на рис.1 представлены электронные снимки поверхностей. Пленки из смеси  $\text{Sb}_2$  и идентифицированной фаз **a)**, как и фазы  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  **b)** не являются сплошными и видны крупные плоские фигуры роста, размером превышающие 10 мкм. Поверхность же пленки с фазой  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  **c)** высокого оптического качества, без видимых фигур роста.

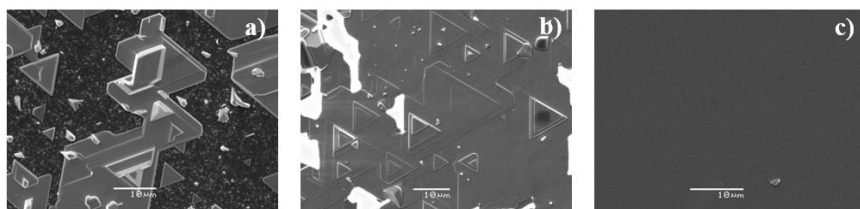


Рис. 1 Электронные снимки поверхностей пленок теллуридов сурьмы на (0001) сапфире с содержанием Sb ат. %: а) – 86.5, б) – 668, с) – 40.8 соответственно.

Температура осаждения 420°С, толщина пленок около 0.2 мкм.

Установлено, что при более низких температурах фаза  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  образуется при более высоких значениях соотношения Te/Sb в паровой фазе и расширяются технологические условия осаждения промежуточных фаз системы Sb-Te. Нелинейно-оптические свойства пленок  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и других реализованных фаз гомологической серии  $m\text{Sb}_2 \cdot n\text{Sb}_2\text{Te}_3$  в стадии исследования.

[1] M.Z. Hasan, C.L. Kane, Rev. Mod. Phys., V. 82, p.3045 (2010).

[2] J. Sotor, G. Sobon, and K. M. Abramski, OPTICS EXPRESS, V. 22, No. 11, p. 13244 (2014).

[3] K. Ren et al., J. Alloys and Compounds, V.594, p.82 (2014).

**СИНТЕЗ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ  
НАНОУГЛЕРОДНЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ  
ГАЗОПИРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ЦИКЛОГЕКСАНА  
С ФЕРРОЦЕНОМ**

Макунин А.В., Чеченин Н.Г., Воробьева Е.А.

*НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ, Москва  
avmtchem@mail.ru*

Методом газопиролитического осаждения циклогексана с ферроценом в качестве катализатора на субстрате из монокристаллического кремния осуществлен синтез [1 – 3] вертикально ориентированных массивов многостенных углеродных нанотрубок. Проведена многопараметрическая вариация технологических параметров процесса [4, 5].

В результате синтеза получены трубчатые бидисперсные микроструктуры, сложенные из массивов вертикально ориентированных углеродных нанотрубок. Полученные структуры исследованы с использованием СЭМ TESCAN LYRA3.

Исследованы возможности очистки синтезированных углеродных структур от аморфного углерода различными способами [4], приводящими к значительному увеличению их удельной поверхности.

Предложены возможные способы использования рассмотренных выше синтезированных полидисперсных структур [6] в качестве носителей катализаторов и абсорбционных методиках хранения газов и жидкостей.

**Литература:**

1. А.В.Макунин, Н.Г.Чеченин, А.А.Сердюков, К.Е.Бачурин. Синтез углеродных нанотрубок методами плазменно-дугового и пиролитического газофазного осаждения. Технологические аспекты. / Доклад на постерной сессии II Международной конференции «Форум РОСНАНОТЕХ 2010». – Москва. – ЦВК ЭКСПОЦЕНТР на Пресне. – 1 – 3 ноября 2010.
2. А.В.Макунин, Н.Г.Чеченин, А.А.Сердюков, К.Е.Бачурин, Е.А.Воробьева. Технологические аспекты синтеза наноструктур электродуговым и газопиролитическим методами. /«Физика и химия обработки материалов». № 6, 2010. – С. 38 - 41.
3. А.В.Макунин, К.Е.Бачурин, Е.А.Воробьева А.А.Сердюков, М.А.Тимофеев, Н.Г.Чеченин. Морфологические различия строения углеродных наноструктур, синтезированных различными методами. /«Физика и химия обработки материалов». № 4. - 2011. – С. 66 - 70.

4. А.В.Макунин, Н.Г.Чеченин. Полимер-наноуглеродные композиты для космических технологий. Часть 1. Синтез и свойства нанотрубок. Учебное пособие. – М.: Университетская книга. – 2011. – 150 с.: табл., ил.
5. Н.Г.Чеченин, К.Е.Бачурин, А.В.Макунин, Е.А.Воробьева, П.Н.Черных. Влияние микроструктуры каталитической поверхности на рост углеродных нанотрубок методом пиролизического газозаполнения. /Физика и химия обработки материалов. 2012, №6, с.69-73.
6. Макунин А.В., Чеченин Н.Г. Полимерный нанокompозит с управляемой анизотропией углеродных нанотрубок и способ его получения. Патент на изобретение РФ № 2520435. Выдан 25 апреля 2014 г. Патентообладатель: Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова.

**ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК,  
СИНТЕЗИРУЕМЫХ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ КИПАЮЩЕМ СЛОЕ,  
ДЛЯ СОЗДАНИЯ РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ**

Карпович В.А.<sup>1</sup>, Вольнец Г.И.<sup>1</sup>, Рабинович О.С.<sup>2</sup>,

Циценко (Блинова) А.Н.<sup>2</sup>, Малиновский А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт ядерных проблем БГУ, Минск, Беларусь, karpovich@inp.bsu.by*

<sup>2</sup>*Институт тепло- и массообмена имени А.В.Лыкова НАНБ, Минск,  
Беларусь, orabi@hmti.ac.by*

Создание материалов, эффективно поглощающих электромагнитное излучение СВЧ-диапазона и обладающих высокой прочностью и малой плотностью, является важной задачей для многих областей техники, как военного, так и гражданского назначения.

В работе рассматриваются различные аспекты создания радиопоглощающих материалов (РПМ) с использованием многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ).

Синтез МУНТ осуществляется в реакторе с кипящим слоем в результате термического разложения газообразных углеводородов (этилен, пропан-бутан) и роста нанотрубок на наноразмерных зернах металлического катализатора, находящихся на частицах оксида алюминия диаметром 40-60 мкм. Условием роста нанотрубок является образование пересыщенного раствора углерода в катализаторе вследствие одновременного увеличения размеров его зерен и концентрации растворенного в них углерода. Использование высокопроизводительного катализатора (с выходом 20-60 г МУНТ на 1 г катализатора) позволяет получить углеродный наноматериал с низким массовым содержанием металлов (менее 5%). При этом возникает необходимость решать проблемы, связанные с резким увеличением объема кипящего слоя в

процессе синтеза, с необходимостью осуществлять периодические перезагрузки реактора, оптимизировать его режимные и технологические параметры. Авторами работы разработана математическая модель тепло- и массообмена в рассматриваемом каталитическом реакторе [1], позволившая определить условия получения МУНТ с узким распределением по диаметрам (12-25 нм) и количеству стенок (7-12) при максимальном использовании газообразного прекурсора и катализатора.

Рассмотрены вопросы применения получаемых МУНТ в бесконтактных СВЧ-нагревателях.

Выполнены исследования по созданию РПМ с использованием наноструктурированного углерода [2]. Разработан алгоритм синтеза РПМ на основе УНМ, объединяющий расчетные методы и методы характеристики УНМ и синтезируемых РПП в СВЧ диапазоне. В результате проведенных исследований установлено, что ослабление и диэлектрическая проницаемость РПМ растут с увеличением процентного содержания УНМ в связующем. Получено наибольшее ослабление в пределах от -25 до -27 дБ в диапазоне частот 8-12 ГГц, что соответствует поглощению электромагнитной энергии 98%; расчетные значения коэффициента отражения и ослабления, совпали с экспериментально полученными результатами с погрешностью не более чем 5%. Полученные результаты являются убедительным подтверждением правильности предложенного системного подхода при создании конечного продукта.

### **Литература**

1. Рабинович О. С., Блинова А. Н., Кузнецов В. Л., Делидович А. И., Красников Д. В. Моделирование нестационарных процессов каталитического синтеза углеродных нанотрубок в псевдооживленном слое // ТОХТ. 2014. Т. 48, № 1. С. 3-14.
2. Liubetski N., Karpovich V., Rodionova V., Rabinovich O., Malinovski A. Creation a Radar Absorbing Materials and Coatings on the Basis of Nanostructured Carbon // 9th International Kharkiv Symposium on Physics and Engineering of Microwaves, Millimeter and Mubmillimeter Waves (MSMW'2016), 978-1-5090-2267-0162016. С. 1-3.



## СВЯЗЬ МЕЖДУ ФЕРРОМАГНИТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И СОСТАВОМ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛИТОВ В ПОРАХ ОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

Руднев В.С.<sup>1,2</sup>, Адигамова М.В.<sup>1</sup>, Лукиянчук И.В.<sup>1</sup>, Морозова В.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии ДО РАН, Владивосток

<sup>2</sup>Дальневосточный федеральный университет, Владивосток  
rudnevvs@ich.dvo.ru

Научное обоснование новых способов формирования магнитных материалов покрытие/металл весьма актуально. Применение для этих целей плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО) нетрадиционно и исследования в этом направлении начаты сравнительно недавно. Основные предложенные подходы получения ПЭО-покрытий с определенными магнитными характеристиками на парамагнитных алюминии и титане: 1) введение в электролит для ПЭО дисперсных частиц  $\text{Fe}^0$ ,  $\text{Co}^0$ , оксидов железа; 2) применение электролитов с комплексными ионами, например, ЭДТА- $\text{Fe}^{3+}$  3) трибологическое нанесение на поверхность ПЭО покрытий нанопорошков  $\text{Co}^0$ .

Нами предложено получать Fe- или Fe- и Co-содержащие ПЭО-покрытия из электролитов с коллоидными частицами гидроксидов этих металлов (электролитов-золей). В этом случае при введении в щелочные электролиты водорастворимых солей переходных металлов в результате процессов гидролиза в растворе образуются коллоидные частицы гидроксидов металлов. Установлено, что железо и/или кобальт, определяющие магнитные характеристики образцов 'покрытие/металл', сконцентрированы, при применении таких электролитов, в составе нано- и микрокристаллитов в порах образующихся ПЭО-покрытий, рисунок. Нано- и микрокристаллиты содержат преимущественно восстановленное железо и/или кобальт и другие восстановленные металлы электролита и подложки. В докладе будут представлены данные по влиянию состава электролитов-золей для ПЭО на состав кристаллитов в порах формируемых покрытий и, в конечном итоге, на магнитные характеристики оксидных покрытий на титане и алюминии.

Достоинства подхода применения электролитов-золей: 1) обработка одностадийная, встраивание магнитоактивных компонентов происходит непосредственно в процессе ПЭО; 2) в базовом щелочном электролите можно получать, в результате процессов гидролиза, одновременно гидроксиды различных металлов в нужных отношениях, т.е. одновременно встраивать в покрытия оксиды и соединения разных металлов, что может позволить направленно влиять на магнитные характеристики покрытий.

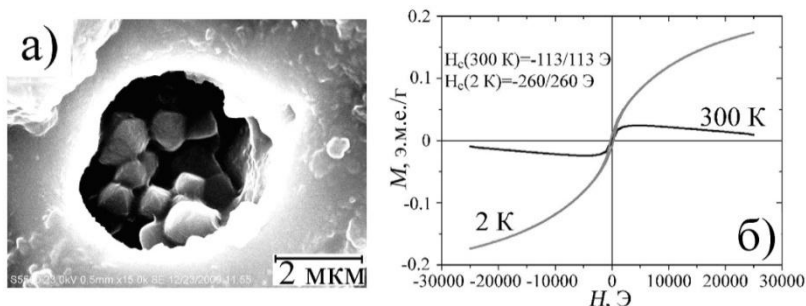


Рис. Кристаллоподобные образования в порах покрытий (а), намагнитченность Fe- и Co-содержащих покрытий на титане (б)

Развитие данного направления может выявить нетрадиционные подходы к получению практически значимых магнитоактивных композиций.

## НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ С ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

Иевлев В.М.<sup>1</sup>, Рябцев С.В.<sup>2</sup>, Самойлов А.М.<sup>2</sup>, Солдатенко С.А.<sup>3</sup>, Шапошник А.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, [rnilete@mail.ru](mailto:rnilete@mail.ru)

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, [samoylov@chem.vsu.ru](mailto:samoylov@chem.vsu.ru)

<sup>3</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж

<sup>4</sup>Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж

Загрязнение атмосферного воздуха токсичными газами является одной из острейших проблем современности. Особенно опасно накопление в атмосфере сильнейших окислителей – диоксида азота  $\text{NO}_2$  и озона  $\text{O}_3$ . Эти токсичные газы связаны между собой циклом фотохимических превращений, при участии в котором летучих углеводородов образуется целый спектр еще более ядовитых производных. Актуальной задачей является создание приборов, способных надежно и эффективно определять концентрацию  $\text{O}_3$  и  $\text{NO}_2$  в воздухе, в том числе и в интервале значений предельно допустимых концентраций (ПДК).

В настоящей работе в качестве нового перспективного материала для создания сенсоров, способных определять концентрацию токсичных газов-окислителей в атмосферном воздухе, впервые предложен оксид

палладия. Разработан метод синтеза однофазных поликристаллических пленок PdO (Рис. 1) толщиной 5 - 40 нм на различных подложках окисдированием в сухом кислороде слоев Pd, полученных методом термической сублимации в вакууме. Фазовый состав, субструктура и морфология поверхности пленок PdO в зависимости от температуры окисдирования изучены методами РФА, ПЭМ, ДБЭ и АСМ. Установлено, что при повышении температуры от 400 до 700 °С увеличиваются размеры кристаллитов и шероховатость однофазных пленок PdO. Исследование электрических и оптических параметров показало, что нанокристаллические пленки PdO характеризуются  $p$ -типом проводимости и шириной запрещенной зоны  $\Delta E_g \sim 2,2 - 2,3$  эВ [1]. Величина, характер и кинетика изменения резистивного отклика, а также воспроизводимость сигнала тестовых сенсоров при определении малых концентраций  $O_3$  и  $NO_2$  в атмосферном воздухе характеризуют нанокристаллические пленки PdO как высокоэффективный сенсорный материал детектировании газов с окислительными свойствами [1].

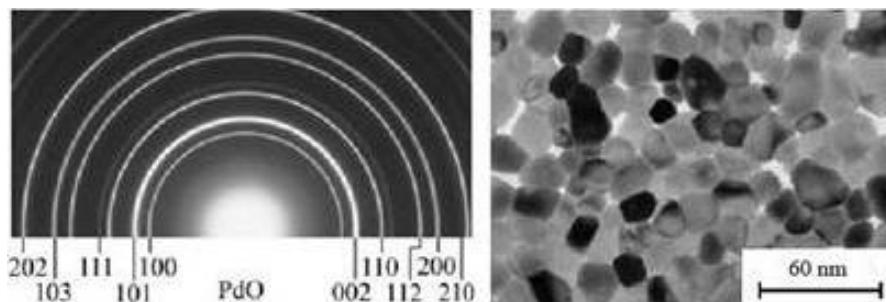


Рис. 1. Электронограмма (а) и светлопольное ПЭМ-изображение (б) поверхности пленки оксида палладия, полученного окисдированием в атмосфере кислорода при  $T = 600$  °С.

*Благодарность. Работа выполнена при поддержке гранта РНФ № 14-13-01470.*

### Литература

[1] Рябцев С.В., Шапошник А.В., Самойлов А.М., Синельников А.А., Солдатенко С.А., Куцев С.Б., Иевлев В.М. Доклады Академии Наук. Физическая химия, 2016, № 5,

## СОЗДАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОЙ НАНОПЛЕНКИ НА СТЕКЛЕ КУ-1 ИЗЛУЧЕНИЕМ KrF-ЛАЗЕРА

Сергеев П.Б.<sup>1</sup>, Грасюк А.З.<sup>1</sup>, Морозов Н.В.<sup>1</sup>, Кириченко А.Н.<sup>2</sup>,  
Пилосян С.Х.<sup>1</sup>, Сергеев А.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Москва

<sup>2</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Троицк

psergeev@sci.lebedev.ru; grasiuk2008@yandex.ru; nmor59@mail.ru;  
akir73@mail.ru; sp-93@mail.ru; sergandy@mail.ru

В работе представлены результаты изучения отжига пленки из трансформаторного масла на стекле КУ-1 импульсами KrF-лазера с длиной волны излучения  $\lambda=248$  нм. В ряде режимов отжига на стекле образовывались углеводородные пленки толщиной до  $\sim 40$  нм.

Опыты проводились с образцами стекла КУ-1 диаметром 13 мм и толщиной 3,2 мм. Масляная пленка наносилась на эти образцы ватной палочкой на выходной, по отношению к направлению распространения лазерного излучения (ЛИ), стороне. Излучение KrF-лазера имело энергию до 8 Дж в импульсах близких к прямоугольному с длительностью 80 нс. Схема фокусировки ЛИ позволяла получать на поверхности образцов стекла однородное распределение плотности энергии ( $F$ ) в пятне диаметром 1 см. Максимальные значения  $F$  в этих экспериментах достигали 8 Дж/см<sup>2</sup>, а интенсивности ЛИ - 100 МВт/см<sup>2</sup>.

До и после отжига масляной пленки стеклянные образцы прописывались на спектрофотометре в области от 190 до 1100 нм, что позволяло выявлять спектр наведенной в соответствующем процессе оптической плотности (OD). Кроме этого поверхность образцов изучалась под оптическим микроскопом с увеличением до 160, а изменение её структурного состава исследовалось на рамановском спектрофотометре inVia Raman Microscope Renishaw.

В экспериментах изменялась величина  $F$  и число лазерных импульсов по образцу с вновь наносимой масляной пленкой. Менялось также число “чистящих” лазерных импульсов, производимых по образцу после отжига масляной пленки.

Заметное изменение в поглощении образцов в коротковолновой области появлялось после их облучения с  $F \sim 1,5$  Дж/см<sup>2</sup>, но структурных изменений их поверхности при этом ещё не наблюдалось. Характерные следы плавления стекла КУ-1 наблюдались под микроскопом после отжига масляной пленки на его выходной поверхности импульсами излучения KrF-лазера с длительностью 80 нс для всех режимов с  $F > 2$  Дж/см<sup>2</sup>.

Максимальные изменения в оптической плотности образцов стекла КУ-1 были зафиксированы после одиночных импульсов KrF-лазера по масляной пленке. К примеру, при  $F=5 \text{ Дж/см}^2$  величина OD у одного из образцов плавно нарастает с 0,05 на 500 нм до 0,6 на 190 нм. Спектры комбинационного рассеяния света в области от 0 до  $3000 \text{ см}^{-1}$  показали наличие на поверхности у таких образцов твердой пленки из углеводородного материала. Предполагая, что поглощение этой пленки на 250 нм не сильно отличается от поглощения масла и составляет  $\sim 10^5 \text{ см}^{-1}$ , получаем оценку толщины пленки на уровне 40 нм у образца с вышеописанным спектром OD.

Образовавшиеся на стекле нанопленки не стирались ватной палочкой и палочкой, смоченной в этиловом спирте. Они почти не изменяли свои оптические свойства после часового прогрева на воздухе при  $\sim 500^\circ \text{C}$ . Они выдерживали непрерывное облучение с интенсивностью до  $10^5 \text{ Вт/см}^2$  в пятне диаметром 2 мкм от возбуждающего в рамановском спектрофотометре лазера с  $\lambda=532 \text{ нм}$ . Это говорит о твердости, химической и термической устойчивости, а также хорошей теплопроводности этих нанопленок.

Исследования показали, что с ростом числа импульсов KrF-лазера по вновь наносимой масляной пленке на стекле КУ-1 толщина образующейся углеводородной нанопленки уменьшается, а дополнительные “чистящие” импульсы ЛИ ведут к полному её удалению.

В работе также обнаружено, что верхний предел величины  $F$  на уровне  $6 \text{ Дж/см}^2$ , который можно использовать в описанных экспериментах по созданию углеводородных нанопленок на образцах стекла КУ-1 диаметром 13 мм, определяется их разрушением.

## **ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСИИ ОКСИДА ГРАФЕНА И ГРАФЕНА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

Ткачев С.В.<sup>1,2</sup>, Корнилов Д.Ю.<sup>2</sup>, Губин С.П.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва

<sup>2</sup>ООО «АкКо Лаб», Москва

tkachev\_svmsu@mail.ru

Создание и поиск новых функциональных материалов для развития гибкой печатной электроники в настоящее время является актуальной современной задачей. Ожидается, что струйная 2D печать микроэлектронных устройств позволит заметно упростить технологический цикл изготовления электронных плат, а также заметно

сократит число технологических операций и сделает процессы производства плат более дешевыми и универсальными.

Ввиду того, что графен и графеноподобные материалы обладают уникальными свойствами, использование их прогнозируется перспективным в печатной электронике. Поэтому в данном исследовании основной упор сделан на создание высококонцентрированных дисперсий графена и оксида графена, которые в дальнейшем могут быть использованы как наночернила или их компоненты для печатного оборудования. Использование графеновых материалов в гибкой электронике позволит создавать печатные токопроводящие структуры и пассивные элементы.

В данной работе в необходимых количествах синтезированы порошки графена и его оксида. Графен получен восстановлением оксида графена в автоклаве присутствии сверхкритического спирта по разработанной авторами оригинальной методике. Методом рентгенофазового анализа на дифрактограмме для графена идентифицирован уширенный рефлекс  $2\theta=26,5^\circ$ , соответствующий фазе графита, и для оксида графена найден рефлекс  $2\theta=11,5^\circ$ , соответствующий фазе оксида графита. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что латеральные размеры чешуек оксида графена и графена варьируются от 50 нм до 1,5 мкм. Методом АСМ установлено, что толщины углеродных чешуек в дисперсиях оксида графена составляют до 2 нм, в дисперсиях графена – до 5 нм.

Установлено, что при действии мощного ультразвука могут быть произведены дисперсии графена и его оксида в различных растворителях. Так, были получены дисперсии оксида графена в гидрофильных растворителях с максимальными концентрациями: в этиловом спирте ( $c=1,5$  мг/мл), изопропиловом спирте ( $c=2,0$  мг/мл) и дистиллированной воде ( $c=4$  мг/мл) без использования ПАВ. Методами дальнейшего центрифугирования и концентрирования получена стабильная гелеобразная высококонцентрированная дисперсия оксида графена в воде с максимальной концентрацией основного вещества 7 мг/мл.

Аналогичным способом были получены дисперсии графена в гексане, хлороформе, изопропиловом спирте, диметилформамиде, N-метилпирролидоне без использования стабилизаторов. Следует отметить, что наиболее концентрированная дисперсия графена ( $c=1,5$  мг/мл) образовывалась при использовании N-метилпирролидона в качестве растворителя.

Для дальнейших исследований была использована дисперсия с максимальным содержанием основного вещества. Так, с помощью рейсфедера была нарисована линия длиной 10 см и шириной 0,4 см из

гелеобразной дисперсии оксида графена на полиимидной пленке и высушена при 70 °С в течение 1 часа. Установлено, что удельное сопротивление такой структуры составляло 10 МОм, однако, при дальнейшем отжиге при 150 °С в течение 2 часов удельное сопротивление уменьшалось до 1 кОм.

Таким образом, предварительные исследования позволяют утверждать, что разработка наночернил на основе графеновых материалов представляется возможной.

*Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ № 16-33-01013 мол\_а.*

## ЭКСИТОН-ПОЛЯРИТОННЫЙ КОНДЕНСАТ В СВЕРХРЕШЕТКАХ EuO-SrO

Головнев Ю.Ф., Нургулеев Д.А.

Тульский государственный педагогический университет  
им. Л. Н. Толстого, Тула, physics.tspu@gmail.com

Особенности экситонов в двумерных полупроводниковых гетероструктурах связаны со значением экситонного спина. В гетеросистеме EuO-SrO полупроводники имеют одинаковую симметрию  $O_h^5 F_{m3m}$ , а их постоянные кристаллических решеток  $a$  различаются на 0,2%. При температуре ниже точки Кюри  $T < T_K$  полупроводник EuO переходит в ферромагнитное состояние благодаря обменному взаимодействию типа  $d-f$ . В этом случае  $5_{d_{t2g}}$ -состояние опускается на 0,5 эВ, и необходимо говорить об экситонных поляритонах, которые могут образовываться из  $4f^7$ -уровней и  $5_{d_{t2g}}$ -состояний. Здесь  $4f^7$ -уровни образуют "донорную" примесь и создают условия при небольших по частоте  $\omega$  значениях лазерного луча образовывать возбужденные состояния для  $4f^7$ -электронов (рис. 1), т.е. триплетные экситонные поляритоны – проекции спина электрона  $\pm 1/2$  и проекции спина тяжелых дырок  $\pm 5/2$ . Экситоны с одинаковой проекцией спина сильно отталкиваются, а основное состояние бозе-эйнштейновского конденсата (БЭК) устойчиво. В этом случае конденсированная экситонная фаза становится линейно поляризованной, что можно наблюдать экспериментально в БЭК экситонных поляритонов. При температуре  $T < T_K$  нанослои EuO переходят в ферромагнитное состояние, а

дебройлевские длины волн электронов начинают превышать межчастичное расстояние, возникает макроскопическое заполнение экситонами нижнего состояния с нулевым импульсом. Они образуют коллективное состояние, т.е. БЭК – крупномасштабную когерентную волну, а благодаря эффектам обменного взаимодействия это квантовое состояние и будет устойчивым, т.к. вклады обменных взаимодействий суммируются когерентно, конденсат проявляет коллективные свойства в макроскопических размерах. Такую конденсацию дают экситонные поляритоны в двумерных полупроводниковых гетеросистемах  $\text{EuO-SrO}$ . Поляритон – это суперпозиция света и поляризационного возбуждения, он также есть проявление эффекта запаздывания света, который распространяется в кристалле. Теоретические расчеты расщепления  $d$ -уровней в кристаллическом поле  $\text{EuO}$  и красное смещение 0,5 эВ согласуются с результатами экспериментов. Наинижней  $5d$ -зоной является  $X_3$ , а эффективные массы электронов со спинами ( $\uparrow$ ) и ( $\downarrow$ ) равны, соответственно  $0,42m_e$  и  $0,56m_e$ .  $\text{EuO}$  имеет высокую намагнитченность насыщения 24,1 Гс, что соответствует  $7\mu_B$  ( $\mu_B$  – магнетон Бора) на ион  $\text{Eu}^{2+}$  и согласуется с величиной для  $S_{7/2}$ -состояния. Вклад в спиновое магнитное расщепление связан с обменным взаимодействием между экситонными электронами (дырками) и локализованными магнитными ионами  $\text{Eu}$ . Это дает спиновое расщепление (гигантский эффект Зеемана)  $\sim 200\text{ мэВ}$  (рис. 2); соответствует положительному фактору электронов  $g_e$  и отрицательному дырок  $g_n$ . Основное состояние экситона  $J = +3$  создается при оптическом переходе с проекцией момента  $J_z = -5/2$  и нижним состоянием после расщепления с проекцией  $S_z = -1/2$ .

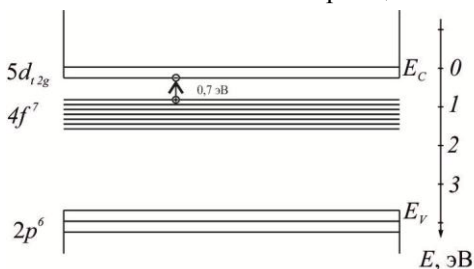


Рис. 1. Образование триплетных экситонных поляритонов

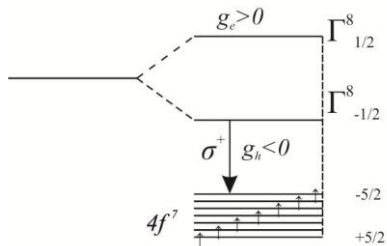


Рис. 2. Расщепление в обменном поле



## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

### ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ Ti/Al

Бычкова М.Я., Петржик М.И., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А.  
*НИТУ «МИСис», Москва*  
*bychkova@shs.misis.ru*

Многослойные наноструктурные тепловыделяющие покрытия представляют собой чередующиеся наноразмерные слои элементов (или соединений), способных к экзотермическому взаимодействию с выделением большого количества тепла. Они применяются для получения неразъемных соединений при пайке трудно совместимых материалов, а также для защиты информации, хранящейся в электронных устройствах.

В рамках данной работы многослойные бинарные покрытия Ti/Al получали методом магнетронного распыления металлических мишеней на подложки из монокристаллического кремния (для изучения состава и структуры), а также плавленного кварца, сапфира, микро- и наноструктурированного титана (для исследования механических и трибологических свойств). Получаемые покрытия состояли из различного числа (от 8 до 280) чередующихся слоев, а толщина отдельного слоя для различных образцов составляла 3.8/7.5/15/35/125 нм при общей толщине покрытия около 2 мкм [1].

По результатам наноиндентирования покрытий с различными толщинами отдельного слоя, осажденных на подложки из плавленного кварца, при погружении индентора в покрытие на глубину до 100 нм твердость возрастала до 4–6 ГПа в зависимости от образца. При увеличении нагрузки в интервале глубин погружения индентора (130 – 300 нм) твердость каждого образца оставалась практически постоянной. При дальнейшем увеличении нагрузки (а соответственно, и глубины погружения индентора) наблюдали рост значений твердости, связанный с влиянием подложки из плавленного кварца, твердость которого выше твердости покрытия и составляет около 9.8 ГПа. Влияние подложки становилось менее заметным с уменьшением толщины отдельного слоя покрытия. Также было найдено, что зависимость твердости многослойного наноструктурного покрытия Ti/Al от толщины слоя подчиняется закону Холла-Петча, т.е. с уменьшением толщины отдельного слоя твердость многослойного наноструктурного покрытия Ti/Al возрастала.

Трибологические и адгезионные испытания показали, что наибольший приведенный износ характерен для покрытия на сапфировой подложке, а наименьший – для покрытий на металлических подложках (микро- и наноструктурированный титан), что, предположительно, связано с более высокой адгезионной прочностью покрытий на металлических подложках.

[1] Е.А. Левашов и др. Металлург, 2010.-№9.-С.66-74.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ НАНОНАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАССИВОВ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ**

Иванов В.В.<sup>1</sup>, Цепилов Г.В.<sup>1</sup>, Енютин И.В.<sup>2</sup>, Воропай А.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ЗАО «МПОТК «ТЕХНОКОМПЛЕКТ», Дубна

<sup>2</sup>ООО «Турбоэнергоремонт», Санкт-Петербург

Voropay@techno-com.ru

Оксид цинка (ZnO) принадлежит к быстро развивающемуся классу материалов, используемых для электронных и оптоэлектронных приложений. Преимуществом данного материала является его склонность к формированию наноструктур с различной морфологией, среди которых наибольший интерес разработчиков изделий электроники и оптоэлектроники привлекают нанопроволоки и наностержни, то есть одномерные (1-D) наноструктуры оксида цинка. Известно, что хорошо управляемым, высокопроизводительным и экономичным методом с точки зрения реализации в промышленности является метод импульсного электрохимического осаждения. Именно импульсный электролиз обеспечивает управляемый рост полупроводниковых наноструктур без угрозы их загрязнения органическими или иными примесями из электролита. С целью придания наноструктурам ZnO необходимой морфологии исследуется влияние потенциала катода, состава электролита, температуры, времени осаждения и времени импульсов, а также предварительное создания нанозернистых подслоев.

Изготовление массивов наностержней оксида цинка выполняли методом импульсного катодного электрохимического осаждения в термостатированной трехэлектродной электрохимической ячейке с неперемешиваемым водным электролитом. В качестве электролита выступал 0.01 М  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  и 0.1 М  $\text{NaNO}_3$  при температуре 70°C. В качестве подложек использовали пластины с покрытием ИТО, противозлектродом служила платиновая пластинка (1 см<sup>2</sup>), а электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод Ag/AgCl.

Электроосажденные массивы оксида цинка нанокристаллические, причем области когерентного рассеивания (ОКР) образца ZnO находятся в интервале 60 – 115 нм, а в случае использования при электроосаждении зародышевых подслоев ОКР увеличиваются и составляют от 80 до 200 нм, что свидетельствует об усовершенствовании структуры. Для обоих образцов характерны незначительные микронапряжения  $\Delta d/d \approx 10^{-3}$ , остаточные напряжения сжатия составляют 0.1 ГПа для ZnO и 0.4 ГПа для ZnO с зародышевым подслоем.

Использование стадии потенциостатического формирования нанозеренного подслоя перед импульсным электроосаждением оксида цинка способствует выращиванию отдельно стоящих наностержней этого материала, в то время как без такого подслоя наностержни ZnO упакованы очень плотно и, как правило, являются сросшимися.

Показано, что формирование таких подслоев способствует укрупнению кристаллических зерен в 1-D ZnO и формированию отдельно стоящих наностержней оксида цинка, расположенных перпендикулярно к поверхности подложки ИТО. Кроме того, электроосажденный в импульсном режиме с использованием нанозеренных подслоев массив оксида цинка обладает более высоким удельным сопротивлением, лучшей прозрачностью, меньше рассеивает видимый свет и имеет характерную для данного материала оптическую ширину запрещенной зоны.

*Работа выполнена в рамках выполнения прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (ПНИЭР) по Соглашению о предоставлении субсидии от 27 октября 2015 года №14.579.21.0113 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI57915X0113.*

## **ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛЯРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОНООКСИДА МАРГАНЦА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ**

Ершов И.В., Илясов В.В., Попова И.Г.

*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону  
iershov86@gmail.com*

Оксиды металлов и тонкие пленки на их основе находят применение во многих прикладных областях науки начиная от катализа, и заканчивая электроникой и спинтроникой. В последнее время больше внимания стали привлекать оксиды, кристаллизующиеся в структуре каменной соли и, в особенности, их полярные поверхности. Речь идет о поверхностях (111) кубических кристаллов оксидов переходных металлов

(MnO, FeO, NiO). Особый интерес представляет поверхность монооксида марганца вследствие его антиферромагнитного упорядочения. Кристаллографическое направление [111] в кристалле MnO будет характеризоваться чередованием атомных слоев металла с противоположным направлением магнитных моментов на атомах Mn. Таким образом, полярная поверхность MnO, ограниченная слоем атомов Mn или кислорода, представляет интерес с точки зрения магнитных свойств. Благодаря гексагональной симметрии поверхность MnO (111) может служить подложкой для графеноподобных материалов [1]. Однако, в связи с наличием электростатической полярности, поверхность оксида и его тонкая пленка может претерпевать различные изменения от релаксации верхних атомных слоев и перераспределения зарядов до атомной реконструкции поверхности и стабилизации поверхности адсорбатами, поскольку поверхность будет стремиться уменьшить свою энергию.

В настоящей работе, из первых принципов, в рамках теории функционала плотности и метода псевдопотенциала были исследованы термодинамические свойства различных полярных поверхностей монооксида марганца. Проводились расчеты свободной энергии Гиббса для поверхностей нескольких конфигураций, включая адсорбированный кислород и водород, при различных парциальных давлениях и температурах газов. В расчетах использовалась модель тонкой пленки толщины порядка нескольких нанометров (модель пластины). В результате расчетов было показано, что для нереконструированной полярной поверхности MnO в широком интервале давлений покрытие кислородом энергетически более выгодно, чем покрытие марганцем. Было также показано, что адсорбция водорода на поверхности приводит к дополнительной стабилизации поверхности за счет уменьшения поверхностной свободной энергии.

1. Илясов В.В. Моделирование электронных свойств графеновых магнитных гетероструктур: Ab initio изучение / В.В. Илясов, И.В. Ершов, И.Г. Попова // Фотоника. – 2016. – Т.3. – С.136

## **СОЗДАНИЕ БИОАКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ С ДВУХУРОВНЕВОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ НА НАНО- И МИКРОУРОВНЕ ДЛЯ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТОВ**

Земцова Е.Г., Арбенин А.Ю., Пономарева А.Н., Валиев Р.З., Смирнов В.М.  
*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, ezimtsova@yandex.ru*

Увеличение средней продолжительности жизни, а также быстрый прогресс в современной хирургии требуют разработки нового поколения клинически значимых металлических биоматериалов (имплантатов) с ускоренным приживлением (улучшенными биоактивными и биосовместимыми свойствами). Приживление имплантатов большей частью зависит не от свойств объёмного материала, а от свойств поверхности и наличия биоактивных покрытий.

Анализ литературных данных показал, что на скорость срастания имплантатов с костной тканью существенное влияние оказывает степень модификации поверхности имплантатов основанная на изменении геометрии поверхности или изменении химического состава поверхностного слоя, а так же комбинированием двух этих подходов. Цитологический анализ указывает на эффективность покрытий с двухуровневой организацией рельефа, с неровностями на нано- и микроуровне. Однако проблема выбора нанопокрытия с оптимальной структурой поверхности в контексте ускорения остеоинтеграционного периода для титановых имплантатов до сих пор не решена.

В нашей работе предлагается комплексный подход к решению проблемы создания биоактивного покрытия на титановых носителях за счёт моделирования мезопористой структуры оксидной пленки и её состава, а также толщины покрытия в нанометровом диапазоне.

Цель работы состояла в исследовании возможности контролируемого синтеза покрытий на поверхности металлического нанотитана на основе оксида титана золь-гель методом с применением ультрабыстрой сушки с упорядоченностью структуры на микронном уровне, возникающем за счет эрозии изначально сплошной пленки, и на наноуровне – за счет зернистости самой пленки. Для получения покрытия на основе оксида титана была применена методика, основанная на нанесении золя  $\text{TiO}_2$ , полученного гидролизом тетраизопропоксида титана (ТИП). В качестве подложки был выбран нанотитан.

В результате проведенной работы автором экспериментально установлен факт, что разработанный метод, включающий dip-coating и шоковую сушку, позволяет получить большое разнообразие текстур плёнок на поверхности титана: от практически гладкой пленки до пленок с образованием плотной сетки трещин или микро- и наноструктур типа

перфораций или островков. Впервые получено композитное покрытие на поверхности нанотитана (композит  $\text{TiO}_2$ /фосфат кальция), которое обладает островковой структурой диоксида титана на микро- и наноуровне и содержит включения кальций-фосфатных структур. Установлено, что кальций - фосфатные структуры находятся в объеме геля  $\text{TiO}_2$ .

В результате проведенного исследования было показано, что плёнки толщиной до 150 нм с размером пор 5-20 нм, наполненные кальций-фосфатными структурами, обладают значительным цитологическим откликом. Наличие такого покрытия вызывает улучшение адгезии остеобластов. За счёт возникновения двухуровневой иерархии рельефа поверхности сокращается индукционный период начала дифференцировки остеобластов. Таким образом следует заключить, что нами были получены биоактивные покрытия, пригодные для ускорения приживления костных имплантатов.

*Работа поддержана в рамках Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы” контракт № 14.604.21.0084 (уникальный идентификационный номер RFMEFI 60414X0084).*

## **МАГНЕТИЗМ И АДСОРБЦИЯ ГРАФЕНА НА ГИДРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОНООКСИДА МАРГАНЦА $\text{MnO}(111)$ : Ab initio ИЗУЧЕНИЕ**

Илясов В.В., Месхи Б.Ч., Попова И.Г., Ершов И.В., Илясова О.В.

*Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону  
viily@mail.ru*

Однослойные графеновые листы являются важнейшей углеродной двумерной наноструктурой для создания устройств спинтроники благодаря их удивительным физическим свойствам. За последнее десятилетие синтезированы и исследованы графеновые слои, размещенные на поверхности металлов, диэлектриков, полупроводников. Графен (SLG), как материал с пониженной размерностью, при объединении их, например, с диэлектриками может представлять собой перспективный объект для создания таких устройств, как полевые транзисторы, коммутационные устройства, сенсоры и др. В этом случае в качестве подложки для формирования графеновых слоев могут выступать классические магнетики, в частности, ультратонкие пленки монооксида марганца. В рамках теории функционала плотности выполнено моделирование адсорбции графена на полярной поверхности (111)

монооксида марганца  $\text{MnO}$  ограниченного кислородом в зависимости от степени ее покрытия водородом. На рис. 1а приведен фрагмент пластины, моделирующей интерфейс  $\text{SLG}/\text{H}:\text{MnO}(111)$ . Возможные положения атомарного водорода на О-полярной поверхности приведены на рис. 1 б.

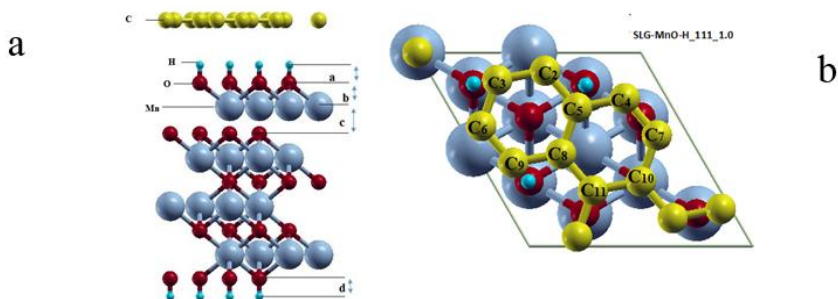


Рис.1. Фрагмент пластины, моделирующей интерфейс  $\text{SLG}/\text{H}:\text{MnO}(111)$ : вид сбоку и вид сверху

Систематически исследованы локальные атомные реконструкции границы раздела поверхностей графена и  $\text{H}:\text{MnO}(111)$  для разных моделей адсорбции, а также их термодинамические, электронные и магнитные свойства. Впервые установлены длины связи и энергия адсорбции для разных реконструкций атомной структуры поверхности систем  $\text{SLG}/\text{H}:\text{MnO}(111)$ . Изучены эффекты влияния адсорбции графена на электронный спектр границы раздела  $\text{SLG}/\text{H}:\text{MnO}(111)$  в ее разных реконструкциях. Определены эффективные заряды и локальные магнитные моменты на атомах углерода и ближайшего окружения в рассмотренных адсорбционных моделях и установлен переноса заряд от атома углерода к атомам ближайшего окружения. Благодаря гидрированию поверхности интерфейса достигается р-п-переход и графен становится полупроводником п-типа. Последнее открывает возможность создания графеновых полевых транзисторов п-типа. Предсказан магнетизм бездефектного графена, помещенного на гидрированную поверхность магнитного изолятора типа  $\text{H}:\text{MnO}(111)$  и обсуждается его природа.

## ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ НАНΟΣЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ

Кодесс Б.Н., Гущин Г.В., Нечаева Е.Н.

*Всероссийский институт метрологической службы, Москва*  
*kodess@mail.ru*

Временные зависимости характеристик дифракционной картины (по 100-300 часов непрерывно) построены для образцов металлооксидной керамики (YBCO) с высоким содержанием кислорода в базальной плоскости элементарной ячейки (ДРОН-4, CrK- $\alpha$  и CuK- $\alpha$  излучение, 40 кВ, 30 ма). Обнаружены осцилляционные зависимости структурных характеристик, определяемых по результатам анализа групп профилей Брегговских отражений в различных угловых диапазонах. После длительной экспозиции обнаружено появление дополнительных отражений, интенсивность которых росла со временем выдержки. Для данных с использованием более мягкого, CrK- $\alpha$  излучения дополнительные пики появлялись за более короткий срок, что отражало поверхностный характер возникновения этой дополнительной фазы. После окончания серии измерений и прекращения воздействия ионизирующего излучения, и после выдержки образцов дополнительные пики исчезали и появлялись вновь после новой достаточно длительной экспозиции. Для оценки изменения координат атомов и заселенности позиций в элементарной ячейке была измерена полная (5-162 градуса) дифракционная картина с последующим уточнением значений структурных параметров по методу Ритвельда.

Появление, рост при экспозиции и последующий распад нанослоев новой метастабильной окисной фазы после прекращения воздействия рентгеновского пучка объясняется на основе учета специфики поведения атомов подвижного кислорода в базальной плоскости и наличия большого числа структурных вакансий в этой плоскости. Кроме того, при длительном рентгеновском облучении на поверхности может возникать еще более активная форма атомов кислорода. Прецизионные исследования на монокристаллах YBCO показали, что явления своеобразного дыхания (ввода в элементарную ячейку и последующей эмиссии атомов кислорода из нее) могут быть обусловлены тем, что в отличие от обычного двухвалентного кислорода, который расположен в слое Cu<sub>2</sub>O<sub>2,3</sub>-Y, валентность базального кислорода в слое Cu<sub>1</sub>O<sub>4,5</sub> близка к нулевому значению, а валентность атомов меди в этой плоскости близка к единице. Анализ высокоточных данных для образцов YBCO с различным содержанием общего кислорода показал, что введение дополнительного кислорода приводит в также заметному изменению гофрированности слоя Ba-O<sub>1</sub>, что ведет к заметному росту микро- и



макронапряжений, накопление которых приводит к заметному изменению формы пластин, обеспечивающему релаксацию этих макронапряжений

Предварительный анализ временных серий показал, что для описания и моделирования наблюдаемого явления могут быть использованы два известных подхода, сопоставление результатов которых обеспечивает повышение достоверности. В первом методами статистического анализа случайных процессов временной функции (представленной данными измерений параметров дифракционной картины) определяется конечное число слагаемых ряда Фурье для адекватного описания процесса. Во втором для оценки параметров используются нелинейные дифференциальные уравнения, в том числе с частными производными. Значения параметров, соответствующие минимуму суммы квадратов разностей (между измеренными и модельными данными), вычисляются по данным наблюдений над траекторией процесса с учетом специфики конкретного материала.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛОЖКИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ**

Крюков Ю.А.<sup>1</sup>, Тималина Е.Ю.<sup>1</sup>, Воропай А.Н.<sup>2</sup>, Иванов В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Университет «Дубна», Дубна

<sup>2</sup>ЗАО «МПОТК «ТЕХНОКОМПЛЕКТ», Дубна

*Voropay@techno-com.ru*

Для снижения скорости поверхностной рекомбинации неравновесных носителей заряда, генерированных под действием света, в современных конструкциях плёночных фотоэлектрических преобразователей (ФЭП) на основе CdTe тыльной конфигурации используется эффект широкозонного «окна». Как показывают многочисленные исследования, для этих целей используются тонкие пленки сульфида кадмия. Создания экономичной, и вместе с тем пригодной для широкомасштабного применения технологии формирования слоя широкозонного «окна» крайне перспективно для тонкоплёночных фотоэлектрических преобразователей на теллурида кадмия. Тонкие пленки сульфида кадмия для плёночных ФЭП традиционно изготавливаются методами: термическим вакуумным испарением, осаждением в замкнутом объёме, химическим осаждением и высокочастотным магнетронным распылением. Метод высокочастотного

магнетронного распыления наиболее технологичен и позволяет получать тонкие пленки (до 100 нм) не имеющие сквозной пористости. Однако широкомасштабное промышленное применение этого метода ограничено высокой стоимостью высокочастотного источника питания. В связи с этим экспериментальные исследования по возможности нанесения пленок сульфида кадмия методом магнетронного распыления на постоянном токе являются актуальной задачей.

В данной работе исследовалось влияние температуры осаждения пленок сульфида кадмия, полученных методом магнетронного распыления на постоянном токе, на их оптические свойства и кристаллическую структуру. Методом двухканальной оптической спектроскопии установлено, что осаждение плёнок сульфида кадмия при температуре 160 °С позволяет формировать слои с шириной запрещённой зоны 1,41 эВ, что приближается к значению, характерному для монокристаллов, и плотностью потока фотонов, проходящих через слой сульфида кадмия в спектральном интервале фоточувствительности теллурида кадмия, на уровне 37 Вт•нм/см. Эти два параметра определяют величину оптических потерь плёночных фотоэлектрических преобразователей на основе сульфида и теллурида кадмия тыльной конфигурации в слое широкозонного «окна».

По данным рентгеновской дифрактометрии установлено, что при увеличении температуры осаждения от 100 °С до 160 °С, рост размеров ОКР и уменьшение уровня макродеформаций оказывают определяющее влияние на снижение оптических потерь в плёнках CdS, сформированных на стеклянных подложках. Согласно результатам элементного анализа, при дальнейшем увеличении температуры осаждения до 230 °С, наблюдаемое экспериментально увеличение оптических потерь в плёнках сульфида кадмия происходит в результате термически активированного обеднения этих слоёв легколетучим компонентом – серой.

*Работа выполнена в рамках выполнения прикладных научных исследований и экспериментальных разработок (ПНИЭР) по Соглашению о предоставлении субсидии от 27 октября 2015 года №14.607.21.0137 при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации. Уникальный идентификатор ПНИЭР RFMEFI60715X0137.*

## ФОРМИРОВАНИЕ И АДГЕЗИЯ НАНОЧАСТИЦ ГИПСА В ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ

Межидов В.Х., Абдуллаев А.М.

Грозненский государственный нефтяной технический университет  
им. М.Д. Миллионщикова, Грозный  
nizkp@mail.ru

В данной работе доказывается, что в процессе совместно помола клинкера и природного гипсового камня (ПГК) в шаровой мельнице из большей части второй компоненты формируются наночастицы, интенсивно прилипающие на поверхность зерен клинкера.

На рис. (кривая 1) представлена зависимость удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) ПГК и клинкера от продолжительности их помола в шаровой мельнице Retsch PM100. Видно, что в начале помола величина  $S_{уд}$  ПГК растет быстро, и за 1,5 мин достигает значения  $3500 \text{ см}^2/\text{г}$ , характерное портландцементу. Через 10 мин. помола  $S_{уд}$  начинает уменьшаться в следствие агрегации частиц. Размол клинкера при тех же режимах без ПГК до той же удельной поверхности занимает 6 мин (рис. кривая 2).

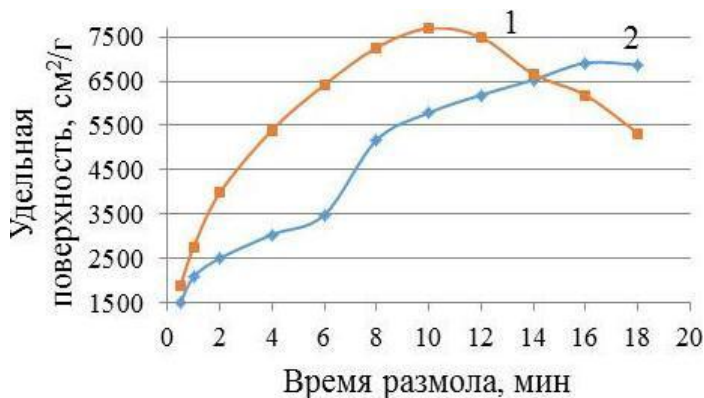


Рис. Изменение удельной поверхности гипса (1) и клинкера (2) от времени размола.

Из этого следует, что в процессе совместного помола клинкера и гипса вторая менее твердая компонента размалывается в 4 раза дольше времени, необходимого для получения требуемой  $S_{уд}$ . Поэтому после 6 мин размола анализатором частиц HORIBA определяли средний диаметр частиц ПГК в дисперсионных средах - вода, этиленгликоль, глицерин и получили 1260, 170 и 65 нм соответственно. Эти величины получены для 10 мин отстоя и в зависимости от времени уменьшаются на порядок.

Заметим, что при совместном размоле клинкера и гипса в начале этого процесса вторую компоненту измельчают не только металлические шары, но и гранулы клинкера, которые имеют твердость в 3-4 раза выше, чем у ПГК. Это также усиливает измельчение ПГК.

В технологии производства ПЦ наночастицы гипса формируются в шаровой мельнице при совместном помоле клинкера и ПГК. Известно, что величина адгезии зависит от силы адгезии, определяемой прочностью связи между частицей и поверхностью, на которую она опустилась. Относительная сила адгезии, определяемая отношением силы адгезии к объему частицы, зависит от размера частицы. По литературным данным для частиц диаметром 10 нм она составляет  $10^{-15} \text{ Н}\cdot\text{м}^2$ , а при 10 мкм - только  $10^2 \text{ Н}\cdot\text{м}^2$ , то есть при разнице в размерах частиц на 3 порядка относительная сила адгезии частиц диаметром 10 нм больше на 13 порядков. Из этого следует, что наночастицы гипса размерами десятки и сотни нанометров, которые формируются в шаровой мельнице при совместном размолу клинкера и ПГК, обладают высокой относительной силой адгезии. Поэтому они будут интенсивно прилипать на все поверхности. Однако в процессе размолу клинкера обнажаются новые поверхности, обладающие очень высокой адсорбционной и каталитической активностью. Поэтому адгезия гипса будет происходить главным образом на поверхности частиц клинкера. Кроме этого столкновения в мельнице шаров и частиц клинкера будет продавливать гипс в поры и трещины на поверхности зерен, создавая участки ПГК большей толщины. В процессе интенсивного перемешивания трение частиц будет способствовать более равномерному распределению гипса на таких участках. Из этого следует, что в портландцементе гипс присутствует прежде всего на зернах клинкера как тонкий слой адгезива - наночастиц и участков различной толщины, созданных в процессе столкновений.

## **СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОЛОНАРНЫХ И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ ПЛЕНОК $\text{CN}_x$**

Шалаев Р.В., Прудников А.М., Сироткин В.В., Варюхин В.Н.,  
Пасько М.И.

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина*

Перспективы получения и применения наноструктурных материалов на основе углерода и углерода с азотом сегодня не вызывают сомнения. Огромный интерес к нитриду углерода  $\text{CN}_x$  обусловлен теоретическими предсказаниями физико-механических характеристик,

сравнимых с алмазом. Кроме того, в научной периодике появились сообщения о неординарных электрофизических, оптоэлектронных и каталитических свойствах нитрида углерода с неоднозначной стехиометрией, в частности в отношении применения для солнечных батарей и разложения воды под солнечным светом на водород и кислород [1,2].

Методом реактивного магнетронного распыления графитовой мишени в атмосфере аргона и азота синтезирована серия образцов наноструктурных нитрид-углеродных пленок  $CN_x$  при разных условиях синтеза. В зависимости от температуры подложки и концентрации азота в пленках нитрида углерода формируются разные типы наноструктур: графитоподобная, алмазоподобная, нанокolonарная и фуллереноподобная.

Для оптической идентификации структурных фаз, которые формируются вследствие магнетронного напыления  $CN_x$ -пленок, спектры поглощения исследуемых образцов были разложены на компоненты с помощью функций Гаусса. Разложение на гауссовы максимумы с условием, что ширина гауссиана не превышала 1-1,5 эВ, позволило определить фазовый состав образцов. Каждой фазе соответствует определенный диапазон энергии.

Как показала сканирующая электронная микроскопия и оптическая спектроскопия плотноупакованные наноструктурные пленки нитрида углерода  $CN_x$  обычно состоят из двух фаз: плотноупакованной нанокolonарной и аморфной алмазоподобной. Кратковременная термообработка пленки на воздухе при температурах  $\sim 600$  К приводит к травлению кислородом аморфной фазы и формированию разделенной нанокolonарной наноструктуры. В нанокolonарных пленках нитрида углерода  $CN_x$ , полученных в атмосфере азота с примесью аммиака, обнаружено увеличение массы и оптической плотности при нагреве. Эффект достигается за счет поглощения атмосферного азота радикалами -  $NH_2$  с образованием дополнительной твердотельной структуры после предварительного УФ-облучения исходной пленки, приводящего к разрыву C-H и N-H связей, и последующего ее нагрева на воздухе. Предварительное УФ-облучение поверхности пленки перед термообработкой позволяет значительно увеличить концентрацию связанного азота в материале.

В нашем эксперименте при низкотемпературном магнетронном распылении частицы, прибывающие на подложку в основном нейтральные с термическими энергиями. Эти, мягкие условия роста необходимы для эволюции нанокolonарных и фуллереноподобных  $CN_x$  структур. Ключом для понимания механизма формирования структуры

является внедрение азота. Он играет главную роль во время роста, так как он при замене С на N снижает энергетический барьер при формировании пятиугольников, индуцируя, таким образом, искривление графеновых плоскостей.

В работе также установлено, что для получения наноклонарных структур нитрида углерода необходима оптимальная концентрация кислорода в 3-5 ат.%. для избирательного удаления аморфной фазы, и показана необходимость использования УФ-облучения ( $\lambda=200-300$  нм) поверхности пленки для увеличения концентрации связанного азота.

1. Calvani Paolo et al. Black diamond for solar energy conversion // Carbon - 2016. - Vol.105. -P.401 – 407.

2. Hongjian Yan, Ye Chen, Shimin Xu. Synthesis of graphitic carbon nitride by directly heating sulfuric acid treated melamine for enhanced photocatalytic  $H_2$  production from waater under visible light // International Journal of hydrogen energy. – 2012. – Vol. 37. – P.125-133.

## СИНТЕЗ ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОЗОЛЕЙ $TiO_2$

Содержинова М.М., Тарасова Д.В., Клочихина А.В., Чибирова Ф.Х.  
АО«Гуредмет», Москва  
soderginova@rambler.ru

Пленки диоксида титана на твердых подложках широко используются в качестве фотокатализаторов, в газовых сенсорах, солнечных ячейках, керамических мембранах, как антикоррозионные и самоочищающиеся покрытия, для иммобилизации ферментов в медицине и т.д. Пленки диоксида титана большей частью получают золь-гель методом с использованием в качестве прекурсора золей, полученных из алкоксида Ti и содержащих в органическом растворителе (спирте) частицы  $TiO_2$  со структурой анатаза.

Нами приготовлены пленки диоксида титана с использованием в качестве прекурсора 0,01 М гидрозолей  $TiO_2$ , синтезированных из осажденного из водных растворов  $TiCl_4$  и  $NH_4OH$  гидрогеля. Гидрозоли приготовлены ультразвуковым методом, не требующим использования пептизаторов или каких-либо добавок, например, пероксида водорода. Для получения пленок использовано 3 гидрозоля: свежеприготовленный (гидрозоль А), старевший при  $75^{\circ}C$  в течение 10 (гидрозоль В) и 20 часов (гидрозоль С). Гидрозоль А содержал аморфные сферические частицы  $TiO_2$  диаметром 5 нм, объединенные в агрегаты со средним размером 38 нм (интервал размеров 32-74 нм). Гидрозоль С содержал частицы анатаза в виде стержней длиной 15-40 нм и диаметром 5 нм, объединенные в

агрегаты со средним размером 24 нм (интервал 20-41 нм). Гидрозолей В содержал как аморфные частицы, так и частицы анатаза, средний размер агрегатов составлял 30 нм (интервал размеров 30-60 нм). Все высушенные гидрозоли после прокаливании при 450<sup>0</sup>С обладают структурой анатаза, размер областей когерентного рассеяния составляет 14 нм.

Пленки диоксида титана толщиной 120 нм синтезированы нанесением гидрозолей капельным методом на твердую подложку с последующей сушкой при 100<sup>0</sup>С и прокаливанием прекурсорной пленки при 450<sup>0</sup>С (30 мин.). В качестве подложек использованы стекла размером 24x24 мм: покровные для микроскопа, фирм Menzel и Мини Мед. Перед нанесением подложки подвергали последовательной очистке в спирте, ацетоне и дистиллированной воде обработкой в ультразвуковой бане.

Результаты исследования методом атомной силовой микроскопии показали, что независимо от состояния частиц TiO<sub>2</sub> в гидрозолях и марки стекла все пленки однородны и хорошо покрывают поверхность подложек. Шероховатость пленок не зависит от окристаллизованности и морфологии частиц TiO<sub>2</sub> и размера агрегатов в гидрозолях. Так, для пленок, полученных нанесением на покровное стекло гидрозолей А, В и С, шероховатость R<sub>a</sub> равна 8,25, 8,91 и 8,69 нм и шероховатость R<sub>q</sub> равна 11,27, 11,98 и 11,69 нм соответственно. Гораздо большее влияние (при использовании одного и того же гидрозоля) на шероховатость пленки оказывает марка исходной подложки. Например, при нанесении гидрозоля С на покровное стекло, стекла фирм Menzel и Мини Мед значение R<sub>a</sub> пленок равно 8,69, 4,31 и 4,36 нм и значение R<sub>q</sub> 8,92, 5,63 и 5,62 нм соответственно. По всей вероятности, это обусловлено различием в шероховатости используемых подложек: значение R<sub>a</sub> покровного стекла, стекол фирм Menzel и Мини Мед равно 1,47, 1,18 и 1,08 нм и значение R<sub>q</sub> 2,68, 1,89 и 1,35 нм соответственно. Несмотря на то, что исходные гидрозоли отличались структурой, морфологией и размером агрегатов исходных частиц, также как и прокаленные гидрозоли пленки показывают близкую рентгенографическую картину: на дифрактограммах всех пленок наблюдаются довольно размытые и близкие по интенсивности пики в области углов 25<sup>0</sup>, характерные для TiO<sub>2</sub> со структурой анатаза. Независимо от марки стекла и используемого гидрозоля размер областей когерентного рассеяния кристаллов анатаза в пленках составляет около 10 нм. Аналогично нами получены пленки диоксида титана на твердых подложках, таких как металлический никель, монокристаллы титаната стронция.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки : RFMEFI57614X0025.*

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ КАРБИДА ХРОМА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Филатов Л.А., Бреки А.Д., Александров С.Е.

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, phylatov@yandex.ru*

Слои карбида хрома, относящегося к уникальным жаропрочным и износостойким материалам, представляет большой интерес для повышения прочности, износо- и коррозионной стойкости поверхности изделий [1]. Метод химического осаждения карбида хрома из газовой фазы с использованием металлоорганических реагентов представляет особый интерес, так как обеспечивает формирование слоев при низких температурах на изделиях сложной формы. Несмотря на относительно большую историю исследований в этой сфере, включая работы, выполненные в ведущих университетах Европы последние 15 лет, накопленные знания о физико-химических закономерностях этого процесса сдерживают распространение технологии и обеспечивают решение лишь отдельных задач по формированию слоев на изделия с относительно небольшой площадью поверхности [2]. Целью настоящей работы явилось изучение некоторых кинетических особенностей процесса химического осаждения тонких слоев карбида хрома из бисэтилбензола хрома (БЭБХ).

Осаждение проводилось в двухзонном горизонтальном трубчатом реакторе диаметром 30 мм, выполненном из кварцевого стекла. В первой зоне реактора осуществлялось испарение реагента, во второй – осаждение. Варьируемыми параметрами были общее давление, общий расход, температура осаждения, положение подложки в реакционной зоне. В качестве газа-носителя и разбавителя использовался аргон. Полученные покрытия анализировались с помощью рентгенофазового анализа, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, атомно-силовой и растровой электронной микроскопий (РЭМ).

Осажденные покрытия представляли собой пленки серебристо-металлического цвета, характеризующиеся хорошей адгезией к кремниевым подложкам. Анализ слоев позволяет сделать вывод, что они преимущественно состоят из карбида  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , однако имеют включения хрома, карбида  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  и аморфного углерода в количествах, зависящих от условий осаждения.

Результаты исследования зависимостей скорости роста слоев технологических параметров показали, что температура в зоне осаждения оказывает на нее наиболее сильное влияние. Осаждение слоев с заметными скоростями (около 0.1 нм/мин) начинается при температуре 300 °С (при следующих условиях: общее давление 101 Па, парциальное



давление БЭБХ – 4 Па, общий расход газа 500 мл/мин.). С повышением температуры скорость роста увеличивается и проходит через максимум (около 10 нм/мин) при 475 °С, а затем плавно спадает практически до нуля при 600 °С. Установлено, что наиболее вероятно, наблюдаемый спад обусловлен потерями реагента на образование слоя осадка до начала зоны осаждения. Кроме того, возможно, что потери реагента могут быть обусловлены, но в значительно меньшей степени, гомогенным образованием порошкообразного вещества в газовой фазе. Результаты исследования осадков, формируемых в промежуточной области реактора до зоны осаждения показали, что если температура в ней превышала 300 °С их состав был близок к карбиду хрома, а при более низких температурах – вероятнее всего, представляли собой полимерные полупрозрачные покрытия, содержащие хром. Анализ таких покрытий с помощью Фурье ИК спектроскопии не показал заметных, характерных для полимеров связей, в спектре присутствовала единственная интенсивная полоса поглощения с максимумом в области 480 см<sup>-1</sup>, которая может быть обусловлена колебаниями хромово-арильных комплексов.

*Авторы благодарят Российский Научный Фонд, при финансовой поддержке которого выполнялась эта работа в соответствии с контрактом № 15-13-00045.*

1. Юршев В.И., Мукатдаров Р.И., Юршев И.В. // Металловедение и термическая обработка металлов. 2015, № 2, с. 48-52
2. Грибов Б.Г., Домрачев Г.А., Жук Б.В. и др. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений. М.: Наука, 1981. — 322 с.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КВАНТОВЫХ ЯМ СО СЛОЖНЫМ ПРОФИЛЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ

Филиппов В.В.<sup>1,2</sup>, Лузянин С.Е.<sup>1</sup>, Лузянина Н.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Липецкий государственный педагогический университет им. П.П. Семенова-Тян-Шанского, Липецк*

<sup>2</sup>*Московский государственный университет технологий и управления им. К.Г.Разумовского (Липецкий филиал), Липецк*

<sup>3</sup>*Липецкий государственный технический университет, Липецк  
wwfilippow@mail.ru, luzyanin\_se@mail.ru*

Современная электроника широко использует квантовомеханические эффекты в нанометровых пленках, нитях, точках: одноэлектронное и спинзависимое туннелирование, локализация

электрона в заданной области, зависимое туннелирование и др. Такие эффекты позволяют разрабатывать новые приборы и структуры нанoeлектроники. При проектировании данных приборов ключевое значение играет квантовомеханическое моделирование электронного спектра в системах с пониженной размерностью.

В данной работе на основе квантовомеханических представлений рассмотрено взаимовлияние неоднородностей в квантовых ямах на электронный спектр свободного электрона.

Для определения взаимного влияния двух неоднородностей типа «провал» (область с донорной примесью) рассмотрена сложная квантовая яма, представленная на рис. 1.

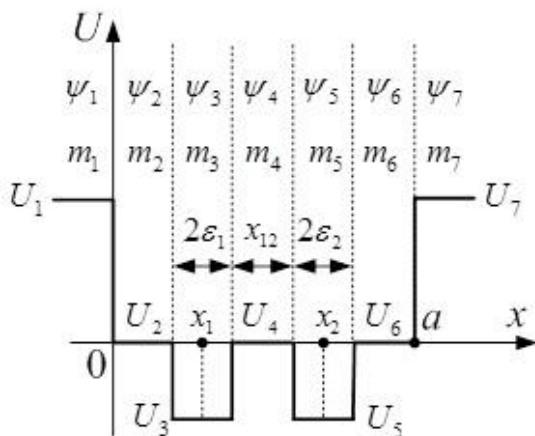


Рис. 1. Схема дна зоны проводимости многослойной наногетероструктуры.

На основе выполненных расчетов сделаны следующие выводы.

Ширина запрещенной зоны  $\Delta E = E_1 - E_0$  уменьшается с удалением примесей типа «провал» друг от друга, а затем может начать увеличиваться при приближении примесей к границам структуры.

Для основного энергетического уровня смещение уровня  $E_0(x_{12})$  происходит по линейному закону, а для первого возбужденного уровня  $E_1(x_{12})$  — по квадратичному закону.

Результаты работы применимы при проектировании одноэлектронных приборов нанoeлектроники, квантовых оптических генераторов, туннельно-резонансных диодов.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ: Госзадание № 2271.

## ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА

Шалаев Р.В., Пасько М.И., Прудников А.М., Сироткин В.В.

*Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина, Донецк, Украина*

В последние годы ведется активное исследование фазовых переходов под давлением в метастабильных аморфных модификациях нитрида углерода  $CN_x$ . Широкий диапазон перспективного применения пленок нитрида углерода (водородная энергетика, электрохимические зонды, трибологические покрытия и др.) объясняется тем, что данный материал может существовать в нескольких структурных фазах. В данной работе показана связь наноструктуры нитрида углерода с особенностями в оптических спектрах, определены основные параметры синтеза различных структурных фаз нитрида углерода.

Пленки нитрида углерода  $CN_x$  выращивали методом реактивного магнетронного распыления графитовой мишени в атмосфере аргона и азота на подложках из пкровного стекла и кремния. Использовался планарный магнетрон постоянного тока с плоским катодом и кольцевым анодом. Энергия осаждаемых частиц регулировалась мощностью плазмы, давлением рабочего газа в вакуумной камере и расстоянием мишень-подложка. Это расстояние выбиралось приблизительно равным длине свободного пробега частиц в плазме при рабочем давлении и составляло около 25 мм. Газовая смесь через пьезоэлектрический натекатель поступала к подложке при давлении 20-30 Па и прокачивалась со скоростью  $\sim 0,1$  л/ч. Мощность разряда магнетрона, как правило, не превышала 20 Вт, ток разряда магнетрона изменялся в пределах 40-60 мА для разных образцов.

В последнее время получил развитие квантово-размерный подход к описанию вклада отдельных структурных элементов в электронное строение нитрида углерода. Согласно этим представлениям, основой материала являются структурные элементы, содержащие углерод в  $sp^2$  и  $sp^3$ -гибридных состояниях – графитоподобные и алмазоподобные кластеры. На рисунке представлено АСМ-изображение поверхности пленки после 10-секундного напыления. На поверхности видны характерные кластерные элементы с размерами порядка 10 нм, которые хаотически покрывают подложку. Таким образом, делаем вывод, что при магнетронном распылении графита в атмосфере азота процессы зародышеобразования на поверхности подложки носят кластерный характер - на поверхность подложки осаждаются уже сформированные в плазме кластеры распыляемого материала нанометровых размеров.

Для оптической идентификации структурных фаз, которые формируются вследствие магнетронного напыления  $CN_x$ -пленок, спектры

поглощения исследуемых образцов были разложены на компоненты с помощью функций Гаусса. Разложение на гауссовы максимумы с условием, что ширина гауссиана не превышала 1-1,5 эВ, позволило определить фазовый состав образцов. Каждой фазе соответствует определенный диапазон энергии.

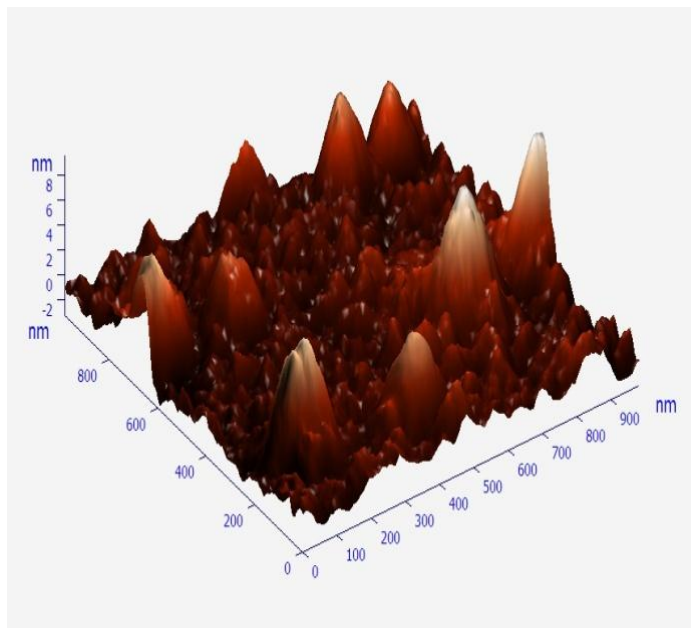


Рис. АСМ-изображение поверхности C-N наноструктур после 10 секунд роста

Анализ структурных и оптических свойств пленок нитрида углерода при различных условиях роста (температура подложки, мощность плазмы, потенциал смещения, полное и парциальное давление азота, концентрация кислорода в азотной атмосфере) идентифицировал две аморфные структуры  $a\text{-CN}_x$  (алмазоподобная и графитоподобная) и две наноструктурные (фуллереноподобная и нанокOLONарная) в зависимости от температуры подложки и концентрации азота в получаемом материале.

**СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В  
ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ ИЗ ПАРОВ  
ТЕТРАМЕТИЛСИЛАНА**

Шаяпов В.Р.<sup>1</sup>, Чагин М.Н.<sup>1</sup>, Хомяков М.Н.<sup>2</sup>, Спрыгин Г.С.<sup>3</sup>,  
Румянцев Ю.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Институт лазерной физики СО РАН, Новосибирск*

<sup>3</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*  
shayapov@niic.nsc.ru

Получение аморфных пленок гидрогенизированного карбида кремния  $\text{SiC}_x\text{H}$  представляет значительный научный и технологический интерес. Этот интерес обусловлен целым рядом важных практических применений таких пленок в оптоэлектронике (волноводы, источники и детекторы излучения), микроэлектронике (диэлектрические слои), солнечной энергетике (прозрачные контакты, окна). Существует несколько методов получения пленок  $\text{SiC}_x\text{H}$  – магнетронное распыление, термическое осаждение из газовой фазы (CVD), плазмохимическое осаждение из газовой фазы (PECVD). Последний процесс считается весьма привлекательным, так как он позволяет получать пленки при сравнительно низких температурах на большой площади подложек. Кроме того, имеется возможность синтеза пленок из одного исходного кремнийорганического соединения. Таким образом, задача изучения зависимостей свойств пленок  $\text{SiC}_x\text{H}$  от условий процесса осаждения является актуальной.

В данной работе для получения пленок  $\text{SiC}_x\text{H}$  использовался процесс PECVD в индуктивно-связанной плазме высокочастотного (ВЧ) разряда частотой 13,56 МГц и мощностью 200-500 Вт в смеси тетраметилсилана  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  и аргона. Аргон применялся как плазмообразующий газ. Простейшие компоненты плазмы (атомы, двухатомные молекулы и свободные радикалы) исследованы методом оптической эмиссионной спектроскопии при варьировании условий осаждения – потоков газов и мощности ВЧ разряда. Обнаружено, что в плазме присутствуют атомные линии водорода и кремния, молекулярные полосы водорода, полосы свободного радикала  $\text{CH}$  и димера  $\text{C}_2$ . Построены зависимости интенсивности соответствующих линий и полос от состава вводимой в реактор газовой смеси и мощности ВЧ разряда. Получены серии пленок  $\text{SiC}_x\text{H}$  при нескольких наборах условий процесса, включая различные температуры подложки. Пленки исследованы методами ИК-спектроскопии, спектрофотометрии, эллипсометрии, энергодисперсионной спектроскопии, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего разряда, сканирующей зондовой микроскопии,

наноиндентирования и наноскрайбирования. В ИК-спектрах, помимо связи Si-C, наблюдаются заметные полосы связей C-H и фрагментов  $\text{Si}(\text{CH}_3)_n$  ( $n=1\dots3$ ). Такие ИК-спектры указывают на «полимероподобное» строение пленок, то есть сохранение в них системы химических связей тетраметилсилана. Обнаружена слабая зависимость физических свойств пленок от параметров плазмы, что может указывать на такое состояние процесса, когда изменение параметров плазмы не приводит к появлению новых компонентов, которые могли бы повлиять на механизм роста пленок. Изучено влияние температуры подложки на свойства пленок. Обнаружено, что скорость роста пленок изменяется от 55 нм/мин до 40 нм/мин при росте температуры осаждения от 100 до 400 °С. Исследования методом наноиндентирования показали, что повышение температуры в этом же интервале приводит к росту твердости пленок от 1,8 до 3,1 ГПа, а модуля Юнга – от 21 до 35 ГПа. Такие величины характерны для пленок, образующихся в процессах PECVD из паров органических соединений в режиме полимеризации в плазме.

*Работа выполнена в рамках Государственного задания ИИХ СО РАН.*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ИОНОВ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ В ВЧ ПЛАЗМЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Желтухин В.С., Бородаев И.А., Шахыров А.А.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, vzheltukhin@gmail.com*

Эффективным способом модификации поверхностных наноструктур материалов является их обработка в струе плазмы высокочастотного (ВЧ) разряда пониженного (1,33-133 Па) давления [1]. В частности, воздействие на поверхность полиэтилена придает ей гидрофильные свойства [2]. Поверхность материала модифицируется за счет воздействия потока низкоэнергетичных (30-100 эВ) ионов с плотности ионного тока  $0,3-1,5 \text{ А/м}^2$ . Для детального исследования механизма модификации поверхности полиэтилена в ВЧ-плазме пониженного давления создана математическая модель на основе метода молекулярной динамики.

Модель описывается системой уравнений движения каждой из взаимодействующих частиц:

$$\frac{d\mathbf{v}_k}{dt} = \frac{1}{m_k} \sum_{k \neq l} \mathbf{F}_{kl}, \quad \mathbf{v}_k(0) = 0, \quad k = 1, \dots, N, \quad \mathbf{v}_{N+1}(0) = \mathbf{v}_{ion}, \quad (1)$$

$$\frac{d\mathbf{r}_k}{dt} = \mathbf{v}_k, \quad \mathbf{r}_k(0) = \mathbf{r}_{k0}, \quad k = 1, \dots, N + 1. \quad (2)$$

Здесь  $\mathbf{v}_k$  – вектор скорости  $k$ -ой частицы,  $\mathbf{r}_k$  – ее радиус-вектор,  $\mathbf{r}_{k0}$  – координаты начального положения частиц,  $\mathbf{F}_{kl}$  – сила, действующая на  $k$ -ую частицу со стороны  $l$ -ой частицы,  $m_k$  – масса  $k$ -й частицы,  $t$  – время,  $N$  – количество атомов в модельной ячейке материала, частица с индексом  $N+1$  соответствует налетающему иону. Силы взаимодействия атомов  $\mathbf{F}_{kl}$  рассчитываются с помощью парных потенциалов  $\mathbf{F}_{kl} = -\text{grad } U_{kl}$ , где  $U_{kl}$  рассчитывается как сумма потенциалов валентных и невалентных взаимодействий. Для вычисления ковалентного внутримолекулярного взаимодействия использован потенциал Морзе, для межмолекулярного взаимодействия (Ван-дер-Ваальсового) – потенциал Леннарда-Джонса [3, 4].

Такая механистическая модель далека от идеала, но она достаточно адекватно описывает движения молекулярных структур, если достаточно точно вычислены силовые константы и шаг интегрирования не слишком велик [5]. Модель реализована с помощью пакета LAMMPS [6].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (базовая часть государственного задания, проект № 2196 от 01.02.2014).*

### Литература

1. Абдуллин И.Ш., Желтухин В.С., Кашапов Н.Ф. // Высоочастотная плазменно-струйная обработка материалов при пониженных давлениях: Теория и практика применения. - Казань: Изд-во Казан.технол. ун-та, 2000.
2. Сергеева Е.А. Влияние плазменной обработки на структуру и свойства высокомолекулярных полиэтиленовых волокон // Вопр. материаловедения. – 2010. – №2(62) – С. 51–57.
3. Morse P. M. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. Vibrational levels// Phys. Rev. 1929. V. 34. P. 57.
4. J. E. Jones. On the Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature // Proc. R. Soc. Lond. A. — 1924. — Т. 106. — С. 441-462.
5. Rapaport D. C. The Art of Molecular Dynamics Simulation. Cambridge University Press, 2004.
6. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. – URL: <http://lammps.sandia.gov/>

**ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ СОУДАРЕНИЕ МЕДНОЙ  
НАНОЧАСТИЦЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ АЛЮМИНИЯ:  
МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

**Красников В.С., Погорелко В.В., Майер А.Е.**

*Челябинский государственный университет, Челябинск  
vas.krasnikov@gmail.com*

При помощи молекулярно-динамического (МД) моделирования, мы провели исследование влияния высокоскоростного (500 m/s, 1000 m/s) соударения медной наночастицы на механические свойства поверхности алюминия. Дислокационный анализ показывает, что в области удара формируется большое количество дислокаций, полная длина которых определяется не только скоростью налетающей медной наночастицы и ее размерами (кинетической энергией наночастицы), но и температурой системы: алюминиевая подложка + наночастица. При большой кинетической энергии наночастиц дислокации занимают всю область монокристалла алюминия. При уменьшении кинетической энергии наночастиц, дислокационная структура образуется в приповерхностном слое, наблюдается формирование дислокационных колец. Увеличение температуры системы алюминиевая подложка + наночастица приводит к уменьшению полной длины дислокаций в монокристалле алюминия и более глубокому проникновению атомов меди в алюминий. Для наращивания слоев меди высокого качества оптимальными параметрами являются средняя кинетическая энергия наночастиц и низкая температура системы.

*Работа поддержана Министерством Образования и Науки Российской Федерации в рамках государственного задания НИИР ЧелГУ № 3.1334.2014/К.*



## ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КОМНАТНОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРФЕЙСА $\text{CuO}/\text{CuF}_2$ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Амелин И.И.

Мордовский государственный университет, Саранск  
leokulikov@mail.ru

Сделан анализ некоторых теоретических работ, в которых рекомендуются способы получения комнатнотемпературных сверхпроводников (КТСП). Определён один из возможных путей получения КТСП, используя полученные ранее экспериментальные исследования. Предлагается получение таких веществ с помощью несложной технологии, используя плёнки фторида меди  $\text{CuF}_2$  и плёнки окиси меди  $\text{CuO}$  [1].

В интерфейсе  $\text{CuO}/\text{CuF}_2$  плотность носителей тока должна быть  $10^{20} \text{ см}^{-3}$ , ширина зоны проводимости 0,1-0,8 эВ. Для того, чтобы получить такую плотность носителей тока, предлагается окисление плёнок меди делать небольшими площадками размером в несколько Å. В этом случае в интерфейсе на поверхности  $\text{CuO}$  могут быть образованы локальные электронные пары при  $T^* > T_c$  и возможность образования сверхпроводящего состояния, связанное с конденсацией пар Бозе-Эйнштейна при  $T \leq T_c \sim 300\text{-}400\text{K}$  [2, 3].

1. Амелин И.И. Журн. физ. хим. 2015. Т. 89. № 9. С. 1496.
2. Амелин И.И. Письма в ЖЭТФ. 1999. Т. 70. Вып.1. С. 24.
3. Амелин И.И. Письма в ЖЭТФ. 2002. Т. 76. Вып.3. С. 219.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСОВ УДАРНОГО СЖАТИЯ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛОВ

Эбель А.А., Майер А.Е.

Челябинский государственный университет, Челябинск  
ebel-aa@yandex.ru

Высокоскоростное соударение или интенсивное облучение создает в материале импульс сжатия, который представляет собой ударную волну и следующую за ней волну разгрузки. Отражение импульса сжатия от свободной поверхности материала приводит к образованию волны растяжения, распространяющейся в обратном направлении. Действие растягивающих напряжений может привести к откольному разрушению. Если свободная поверхность не является плоской, а имеет ряд выступов

или впадин, сравнимых по размеру с толщиной импульса сжатия, одноосное деформированное состояние, характерное для плоских ударных волн, изменяется на более сложное деформированное состояние при взаимодействии с этими элементами рельефа поверхности. В результате, часть энергии импульса сжатия рассеивается из-за интенсивной пластической деформации в поверхностном слое. Это приводит к уменьшению амплитуды волны растяжения и увеличение порога откола по интенсивности падающей ударной волны.

Проведено молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия пикосекундных импульсов сжатия, возбуждаемых плоскими ударниками, с плоской и наноструктурированной тыльной поверхностью медных и алюминиевых образцов. Показано, что наличие выступов на тыльной поверхности повышает пороговое значение амплитуды ударной волны, приводящей к тыльному отколу. При выходе ударной волны на тыльную поверхность с выступами начинается разгрузка на боковой поверхности выступов, приводящая к интенсивной пластической деформации. Часть энергии импульса сжатия расходуется на пластическую деформацию, что ограничивает амплитуду волны растяжения и подавляет откольное разрушение. Увеличение порога является существенным при условии сопоставимости высоты выступов и ширины импульса сжатия (толщины ударника) и имеет место для всех исследованных толщин мишени. При высокой скорости соударения и высоте выступов больше ширины импульса сжатия на тыльной поверхности мишени развивается неустойчивость Рихтмайера-Мешкова, сопровождающаяся выбросом струй вещества, что ограничивает увеличение порога разрушения.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ, проект № 14-11-00538.*

**МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ**  
**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ  
ВЫСОКОМОЩНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ  
ПОТОКОВ ЭНЕРГИИ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ**

Бобкова Т.И., Красиков А.В., Фармаковский Б.В., Яковлева Н.В.,  
Герашенков Д.А.

*ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург  
npk3@crism.ru*

Анализ современных тенденций в создании двигательных энергоустановок показывает, что наибольшее внимание уделяется поиску видов топлив с высоким теплосодержанием и разработке экономичных установок для их использования. Это обусловлено рядом факторов, в том числе, повышением требований к эксплуатационным характеристикам двигательных установок, решением экономических проблем, ужесточением экологических требований, разработкой принципиально новых подходов при проектировании энергосистем. В связи с этим весьма значим поиск новых катализаторов, характеризующихся высокой селективностью, долговечностью и приемлемой стоимостью, для увеличения глубины переработки углеводородного сырья и повышения качества производимых моторных топлив.

Разработка каталитических материалов и эффективных каталитически-активных функциональных покрытий на металлической основе включает два основных этапа: получение прочного высокопористого носителя и создание на его поверхности эффективной каталитически активной композиции [1]. Получение объёмно-пористого функционально-градиентного покрытия реализуется методом микроплазменного напыления, который отличается локальным температурным воздействием как на подложку, так и напыляемый материал. При микроплазменном напылении наноструктурированных композиционных порошков не происходит полного проплавления и деградации структуры, что позволяет использовать широкий спектр наноматериалов для введения в порошок-прекурсор [2]. Установлено, что перспективными для создания каталитических наноматериалов являются порошки интерметаллидных систем и сплавов типа Ti-Al, Ti-Al-Nb, Ti-V, Ti-Zr-Al и др., с объёмно наноструктурой, обусловленной введением нанопорошка  $Al_2O_3$ . При выполнении работы для повышения структурных свойств за счет формирования в каталитических

наноматериалах проницаемого поверхностного слоя с аморфной, нанокристаллической структурой в традиционные технологии обработки порошковых композиций были включены процессы высокоомощного воздействия концентрированными потоками энергии.

Для контроля достижения заданных характеристик функционально-градиентных каталитических наноматериалов необходимо иметь хорошую диагностическую базу, обеспечивающую всестороннее исследование структуры и свойств получаемых материалов [3]. В ходе выполнения работы разработана методика исследования функционально-градиентных каталитических наноматериалов, полученных высокоомощным воздействием концентрированных потоков энергии при механохимическом синтезе.

*Работа проводилась в рамках Соглашения о предоставлении субсидии № 14.627.21.0003 от 25.07.2016., заключенным между Министерством образования и науки РФ и ФГУП "ЦНИИ КМ "Прометей". Уникальный идентификатор соглашения RFMEFI62716X0003.*

### **Литература:**

1. «Разработка технологии микроплазменного напыления объемно-пористых покрытий на основе интерметаллидов системы Ni-Al»/А.В.Красиков, Н.В.Яковлева, С.Е. Шолкин, М.А. Юрков, Т.И. Бобкова// Вопросы материаловедения, 2011 г. №2(66), с. 64-74.
2. «Плазмохимический синтез наноразмерных порошков оксида алюминия и их использование в качестве армирующей компоненты при микроплазменном напылении покрытий»/ Бобкова Т.И. Быстров Р.Ю., Фармаковский Б.В., Асташов А.Г., Синайский М.А. // Вопросы материаловедения, 1(77), 2014г., стр.73-79.
3. «Изучение наноструктурного состояния функциональных покрытий различного класса с помощью оперативных методов контроля»/ Мазеева А.К., Рамалданова А.А., Яковлева Н.В.,Герашенкова Е.Ю., Фармаковский Б.В.// «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов» Межвузовский сборник научных трудов Выпуск 4, Тверь 2012г.

## **ПРИМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНКА-САПФИР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ**

**Малюков С.П., Клунникова Ю.В., Бондарчук Д.А.**

*Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий,  
электроники и приборостроения, Ростов-на-Дону  
gemtschugnaja@rambler.ru*

На сегодняшний день весьма актуальной задачей является создание защитных покрытий для элементов электроники, авиационной и космической техники, способные обладать стойкостью к разным видам механических воздействий, высоким температурам и радиации. Одним из вариантов создания защитных покрытий является разработка тройной структуры, в которой главенствующую роль играет сапфир, изготовленный методом горизонтально-направленной кристаллизацией (ГНК).

Для соединения сапфира и карбида бора ( $B_4C$ ) используется стекловидный неорганический диэлектрик системы  $PbO - B_2O_3 - ZnO$ , который наносился методом центрифугирования на сапфировую подложку. Исследовались режимы мокрого и сухого помола стекла, режимы центрифугирования и оплавления с целью создания однородности распределения частиц по поверхности и равномерной глубине поверхности сапфира. Доказано равномерное распределение частиц суспензии в приповерхностном слое. Определены оптимальные режимы оплавления ( $T_{пл} < 600^\circ C$ ), скорость охлаждения спая (2-5) град/мин, изотермическая выдержка (250-400 $^\circ C$ ) в течение 8-12 минут, для получения минимальных внутренних напряжений в спаях. В процессе отработки технологии получения спая сапфир-пленка-карбид бора ( $B_4C$ ) была определена оптимальная толщина стеклообразной пленки (1-5 мкм) при оптимальной адгезии пленки к сапфиру и карбиду бора.

Результаты получены с использованием оборудования Научно-образовательного центра «Лазерные технологии», Центра коллективного пользования и Научно-образовательного центра «Нанотехнологии» Института нанотехнологий, электроники и приборостроения Южного федерального университета (г. Таганрог).

*Работа написана в рамках выполнения проекта ФЦП Россия № 14.587.21.0025. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58716X0025.*

## КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ (Ti,Al)N-Cu/Ni ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ИЗНАШИВАНИЯ

Белов Д.С.<sup>1</sup>, Блинков И.В.<sup>1</sup>, Смирнов Н.И.<sup>2</sup>, Волхонский А.О.<sup>1</sup>,  
Бондарев А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСус», Москва

<sup>2</sup>Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва  
dm.blv@yandex.ru

В работе проведены комплексные исследования модифицирующего влияния Cu и Ni на поведение покрытий (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni при различных видах изнашивания по сравнению с покрытиями системы Ti-Al-N. Cu и Ni не взаимодействуют с нитридной фазой титана и не образуют самостоятельных нитридов. Это в процессе формирования композитов (Ti,Al)N-Cu и (Ti,Al)N-Ni препятствует росту зерен керамической составляющей. При этом измельчается размер кристаллитов нитридной фазы со 120 до 15-20 нм, что сопровождается улучшением ряда свойств: возрастает твердость до 54 ГПа с сохранением пластичности (относительная работа пластической деформации составила ~ 65 %), улучшается теплопроводность, термическая стойкость наноструктуры.

Сравнительные исследования трибологических свойств в интервале температур 20 - 500 °С образцов с керамикометаллическими и керамическими покрытиями, свидетельствуют о снижении коэффициентов трения первых покрытий со значений ~ 0,58 - 0,56 до 0,61 - 0,68 по сравнению со вторыми с ~ 0,68 до 0,7 при 20 и 500 °С соответственно. Методом скретч тестирования был определен когезионный характер разрушения покрытий с появлениями первых трещин при нагрузках 14,2 Н, и частичном вскрытии покрытий при нагрузках, превышающих 60-65 Н, полного вскрытия не наблюдается вплоть до нагрузки в 90 Н. Исследования эрозии покрытий (Ti,Al)N-Cu/Ni методом многоцикловых ударных нагрузок и в процессе гидроабразивного воздействия, показали, что наноструктурные покрытия с Cu и Ni оказались в 1,5 и 2 раза менее подверженными износу, чем покрытие системы Ti-Al-N соответственно.

## СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОНПРОВОДЯЩИХ СЛОЁВ ПЕРОВСКИТНЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК

Белич Н.А.<sup>1</sup>, Тарасов А.Б.<sup>1</sup>, Черевань А.С.<sup>2</sup>, Эдер Д.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Венский технический университет, Институт химии и материаловедения, Вена, Австрия, nicolaynin@gmail.com

Одним из наиболее молодых и бурно развивающихся направлений фотовольтаики являются так называемые перовскитные солнечные ячейки, которые с момента своего появления в 2009 году уже превзошли по эффективности ячейки на основе поликристаллического кремния (22.1 против 21.3% на 2016г.) и являются потенциально более дешёвыми. Одним из основных элементов архитектуры перовскитных солнечных ячеек является электрон селективный слой, который, как правило, представляет из себя пористую оксидную плёнку. Типичными неорганическими материалами для электрон-селективного слоя являются  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

В данной работе был разработан метод получения  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  в виде плёнок с упорядоченными порами на поверхности FTO для использования в качестве элемента перовскитной солнечной ячейки. Методом получения пористого  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  был выбран темплатный синтез, основанный на соорганизации металл-содержащих прекурсоров и структурообразующих блок-кополимеров. В качестве структурообразующего полимера использовался триблок-кополимер поли(изопрен-*b*-стирол-*b*-этиленоксид) (ISO). Раствор ISO и  $\text{Nb}(\text{EtO})_5$  в ТГФ наносился на субстрат с помощью спин-коатинга, после чего проводилось выдерживание плёнок в парах ТГФ и отжиг при 600°C для кристаллизации  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и удаления полимера.

В работе подобраны условия получения высококачественных сплошных пористых плёнок  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  толщиной около 1 мкм и размером монодисперсных пор около 60 нм. Физико-химические свойства полученного материала были исследованы комплексом методов, включающих рентгенофазовый анализ, УФ-видимую спектроскопию и растровую электронную микроскопию. Структура пространственного расположения пор в плёнке исследовалось методом малоуглового рентгеновского рассеяния на синхротронном излучении Курчатовского Научного Центра, и было показано их высокое упорядочение в виде плотнейшей упаковки ориентированных цилиндров.

На основе полученных упорядоченных пористых плёнок  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  были собраны солнечные ячейки с архитектурой FTO/барьерный  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ /мезопористый  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ / spiro-MeOTAD/Au и произведены измерения их эффективности в процессе преобразовании солнечной энергии.

## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МДО ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ И ЕГО СПЛАВАХ

Газизова М.Ю., Иванов М.Б., Храмов Г.В.

*Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, Белгород*

*SmolyakovaMarina@mail.ru, Ivanov.Maxim@bsu.edu.ru, Khramov@bsu.edu.ru*

Титан и титановые сплавы широко используются в протезировании различных суставов, в производстве дентальных имплантатов, благодаря таким их свойствам, как высокая прочность, низкий модуль упругости, коррозионная стойкость, биосовместимость [1]. Титан и его сплавы являются биоинертным материалом и для обеспечения достаточной интеграции имплантата с костной тканью необходимо создание на его поверхности развитого рельефа с пористым биоактивным слоем. Положительный эффект на остеоинтеграцию имплантатов оказывает формирование на их поверхности биоактивных кальций фосфатных покрытий, полученных методом микродугового оксидирования (МДО) [2]. В рамках настоящей работы были проведены исследования влияния структурно-фазового состояния биоактивных покрытий, полученных методом МДО, на коррозионные свойства титана и его сплавов в растворе, имитирующем среду человеческого организма.

Методом МДО на технически чистом титане ВТ1-0 и его сплавах ВТ6 и Ti-6Al-7Nb были сформированы два типа биоактивных покрытий: микропористое (электролит Na-Si-Ca) и крупнопористое (электролит Na-Si-Ca-P). Исследования коррозионной стойкости проводились в соответствии с ГОСТ Р ИСО 10993-15-2009 потенциодинамическим методом в 0,9% растворе NaCl при температуре  $37 \pm 1^\circ\text{C}$  и pH раствора 6,4.

Формирование микропористых и крупнопористых МДО покрытий приводит к повышению коррозионной стойкости титана и его сплавов. Причем скорость растворения образцов с крупнопористым покрытием больше в сравнении с микропористым, что объясняется наличием в фазовом составе последнего кальцийфосфатных соединений таких, как альфа модификации трикальцийфосфата (ТКФ)  $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и кальций дефицитного гидроксилapatита  $\text{Ca}_9\text{HPO}_4(\text{PO}_4)_5\text{OH}$ . Основными фазами микропористого покрытия являются оксиды титана, а именно анатаз и рутил, которые отличаются хорошей коррозионной стойкостью и высокой стабильностью. Закономерности изменения стационарного потенциала  $E_{\text{ст}}$  от времени также отличаются для микропористых и крупнопористых покрытий, для крупнопористых характерно снижение значения стационарного потенциала в первые 20 минут испытаний, в то время как для микропористых в этот период времени наблюдается



повышение  $E_{ст}$ . Такое снижение значения  $E_{ст}$  для крупнопористых покрытий связано с повышенной скоростью гидролиза в начальный момент испытаний входящий в их фазовый состав альфа модификации ТКФ. Коррозионное поведение крупнопористых покрытий также зависят и от используемой подложки. Для подложки из технически чистого титана значения стационарного потенциала меньше, чем для сплавов ВТ6 и Ti-6Al-7Nb, что связано с отсутствием в его фазовом составе  $Ca_9HPO_4(PO_4)_5OH$ , который является более стабильным фосфатом кальция по сравнению с другими кальций-фосфатными соединениями [3].

*Работа проводилась в рамках государственного задания вузам № 2014/420-330 Минобрнауки РФ.*

### **Список литературы**

1. William Murphy et al Handbook of biomaterial properties. Second edition // Springer Science+Business Media New York 2016, Pp 678.

2. Long-Hao Li et al Improved biological performance of Ti implants due to surface modification by micro-arc oxidation / Biomaterials, V. 25, Issue 14, June 2004, Pp. 2867-2875.

3. Шаркеев, Ю.П. и др. Биоконпозиты на основе кальцийфосфатных покрытий, наноструктурных и ультрамелкозернистых биоинертных металлов, их биосовместимость и биодеградация / отв. Ред. Н.З. Ляхов. – Томск: Изд. Дом ТГУ. – 2014. – С. 596.

## **ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ**

Ерубаев Е.А., Газизова М.Ю., Иванов М.Б.

*Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, Белгород*

*Erubaev.e@mail.ru, SmolyakovaMarina@mail.ru, Ivanov.Maxim@bsu.edu.ru*

Создание на поверхности металлических имплантатов дополнительного модифицированного биоактивного слоя, позволяющего увеличить скорость остеоинтеграции, обеспечить надежный уровень сцепления костной ткани с поверхностью, а также служащего барьером для выхода ионов металла в окружающие ткани, является актуальной задачей медицины. Технология микродугового оксидирования (МДО) дает возможность получения таких пористых биоактивных покрытий с защитной тонкой переходной зонной, которая препятствует растворению материала подложки.

В рамках представляемой работы были проведены исследования влияния деформации на электрохимические свойства микродуговых покрытий, сформированных на титановом сплаве ВТ6, с целью

определения их прочностных характеристик. Методика исследований основана на высокой чувствительности потенциостатического метода изучения коррозионной стойкости. Образцы в виде тонких пластин, помещенные в оснастку, позволяющую прикладывать заданный уровень деформации, первоначально выдерживались в изотоническом растворе 0,9% NaCl в течение не менее 120 минут с постоянным контролем изменения стационарного потенциала  $E_{ст}$ . На следующем этапе проводилась анодная поляризация от полученного значения стационарного потенциала  $E_{ст}$  до 4000 мВ и на основании данной зависимости был найден потенциал коррозии  $E_{кор}$ , равный 2500 мВ. Третий этап заключался в проведении потенциостатических испытаний при потенциале  $E = E_{кор} + 50 \text{ мВ} = 2550 \text{ мВ}$ . При потенциостатических испытаниях образцы с МДО покрытием подвергались изгибу с дискретным увеличением деформации каждые 5 минут от 0,05% до 0,75%. Если при приложенной степени деформации в покрытии появлялись трещины и, соответственно, новая поверхность, которая при открытии характеризуется интенсивным растворением, происходит резкий скачок тока. По величине пиков тока и по скорости возвращения значений тока к исходному уровню судили о наличии или отсутствии сквозных трещин в покрытии к подложке.

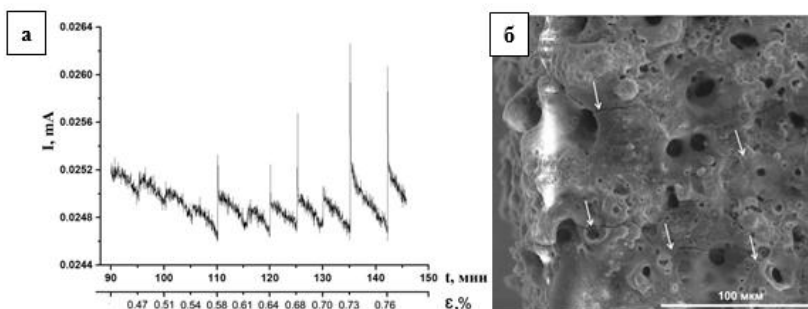


Рисунок 1 а) зависимость изменения тока от деформации при потенциостатических испытаниях; б) морфология поверхности МДО покрытия после деформации 0,75%.

Первый скачок анодного тока происходит при деформации 0,47%, дальнейшее увеличение деформации способствует повышению значений тока (рис.1) и увеличению количества трещин и их протяженности. Несмотря на такие разрушения верхнего пористого слоя, анодный ток после каждого изгиба восстанавливается до начального значения, что

говорит о пассивации образующихся дефектов и об их незначительной глубине. Таким образом, предлагаемое покрытие является устойчивым к изгибу в исследованном интервале степеней деформации.

*Работа проводилась в рамках государственного задания вузам № 2014/420-330 Минобрнауки РФ.*

## **СОЗДАНИЕ СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ ЭФФЕКТОМ**

Литовченко Н.В.<sup>1</sup>, Потанин А.Ю.<sup>1</sup>, Кочетов Н.А.<sup>1,2</sup>, Погожев Ю.С.<sup>1</sup>,  
Левашов Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСИС», Научно-учебный центр СВС МИСИС-ИСМАН, Москва

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка  
litovnat@gmail.com

Титан и его сплавы является одним из наиболее важных биоматериалов, применяемых в современной стоматологии и реконструкционной хирургии. Для функционализации поверхности металлических имплантатов используются различные методы обработки поверхности путем создания композиционных функциональных покрытий, обладающих биосовместимостью, биоактивностью, а также антибактериальным эффектом. Важной задачей при разработке таких покрытий является получение исходных электродных материалов с гомогенным распределением металлических и неметаллических компонентов, решение которой обеспечит получение качественных функциональных покрытий.

Целью данной работы является разработка перспективных СВС электродов для электроискрового осаждения покрытий медицинского назначения при использовании реакционных смесей, содержащих в своем составе  $\text{Ti-C-Co-Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-Ag-Mg}$ .

Составы смесей, использованных в работе, рассчитывались по уравнению  $(100\% - X)(\text{Ti} + 0,5\text{C}) + 10\%\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + X\text{Co}$ , где параметру зашихтовки  $X$  придавались значения 0, 10, 20 и 30 %. Для обеспечения антибактериального эффекта покрытий в состав реакционной смеси с параметром  $X = 20\%$  вводились Ag и Mg в количестве 4 ат.%. Экспериментальные образцы электродных материалов были получены по технологии силового СВС- компактирования. Результаты структурных исследований показали, что основными структурными составляющими синтезированных образцов являются округлые зерна нестехиометрического карбида титана, окруженные связкой на основе

фосфата титана  $Ti_3PO_x$  ( $X = 0$  и  $10\%$ ) или фосфида  $CoTiP$  ( $X = 20$  и  $30\%$ ) с включениями фазы  $CaO$ . При  $X = 10$  и  $20\%$  в связке образуется интерметаллид  $TiCo$ , а при  $X=30\%$  –  $TiCo_2$ . Увеличение содержания кобальта в реакционной смеси способствовало общему измельчению зеренной структуры электродных материалов. Добавление в реакционную смесь серебра и магния привело к формированию зерен размером до  $6\text{ мкм}$  из твердого раствора на основе серебра состава  $AgMg_x$ , где  $x = 0,12 \div 0,14$ .

Проведенные исследования макрокинетики горения реакционных смесей позволили определить характер зависимости скорости ( $U_r$ ) и температуры горения ( $T_r$ ) от содержания кобальта в смеси. Показано, что его увеличение привело к снижению температуры и скорости горения. Помимо этого были измерены некоторые физические свойства полученных электродных материалов: гидростатическая ( $\rho_{\text{гидр}}$ ) и истинная плотности; остаточная пористость ( $P_{\text{ост}}$ ); средний размер зерна карбидной фазы ( $D_{\text{ср}}$ ).

*Работа была выполнена в рамках проекта, финансируемого РФФИ (грант № 16-08-00525).*

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ $TiCaPCON$ -В С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВС-МИШЕНЕЙ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Пономарев В.А., Швейко А.Н., Сухорукова И.В., Кирюханцев-

Корнеев Ф.В., Штанский Д.В.

*НИТУ «МИСус», Москва*

*ponomarev.viktor1993@yandex.ru*

Целью работы является получение биоактивных покрытий, обладающих антибактериальным эффектом. Бор при относительно больших концентрациях проявляет антибактериальные свойства по отношению к грибкам и бактериям, а в дальнейшем может выступать в качестве микроэлемента в организме человека. Покрытия  $TiCaPCON$ -В были получены методом магнетронного распыления многокомпонентных СВС мишеней. Основной элементный состав покрытия обеспечивается за счет распыления мишени  $TiC$ - $CaO$ - $Ti_2PO_{(x)}$ , в режиме: ток –  $2\text{ А}$ , величина смещения –  $50\text{ В}$ , время осаждения покрытия –  $40\text{ мин.}$ , среда –  $Ar+10\%N_2$ . Введение бора в состав покрытия обеспечивалось использованием одной из двух мишеней:  $TiB_2$  и  $TiC_{(x)}$  –  $TiB_{(x)}$ . Получены покрытия с содержанием бора  $8, 11$  и  $15\text{ ат.}\%$ . Регулировка процентного содержания бактерицидного элемента осуществлялась изменением тока магнетрона, величина которого составляла от  $1$  до  $1,4\text{ А}$  и от  $1,5$  до  $2\text{ А}$

для мишеней  $TiB_2$  и  $TiC_{(x)} - TiB_{(x)}$ , соответственно. Для удаления окисных пленок, адсорбированных газов и для увеличения адгезии была проведена ионная обработка образцов.

Использование мишеней различного состава при осаждении, повлияло на структуру и свойства полученных покрытий. Исследование элементного состава покрытий методом ОЭСТР показало, что он идентичен при использовании обеих мишеней. При этом покрытия полученные с использованием мишени  $TiB_2$  имеют колонную структуру с величиной поперечного сечения колонн 20-50 нм, при увеличении концентрации В от 8 до 15 ат.%, соответственно. Фазовый состав этих покрытий представляет собой ГЦК фазу  $Ti(C,N)$  (111) и гексагональный  $TiB_2$  (100), также выявлено наличие фазы BN гексагональной или орторомбической конфигурации. Антибактериальный эффект при использовании покрытия такого типа практически отсутствует. При осаждении  $TiCaPCON-B$  с использованием мишени  $TiC_{(x)} - TiB_{(x)}$  наблюдается нанозернистая структура с размером элементов около 100 нм. В покрытии также присутствуют фазы  $Ti(C,N)$ ,  $TiB_2$ , наличие фазы BN наблюдается только в покрытии с 11%В. Антибактериальный эффект по отношению к *S.aureus* наиболее сильно проявляется в образце с 11% бора. При увеличении процентного содержания скорость выхода бора увеличивается, основная часть элемента выходит по истечению трех суток. На основе данных можно сделать вывод, что на антибактериальные свойства влияет форма, в которой бор присутствует в покрытии и наличие фаз с ним. Использование мишеней различного состава влияет на механизм формирования структуры и тем самым на конечные свойства полученных покрытий.

## КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТАТАХ

Фадеева И.В., Калита В.И., Фомин А.С., Антонова О.С., Комлев Д.И.,  
Иванников А.Ю., Радюк А.А., Баринов С.М.

*Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, Москва*

Одним из важнейших направлений применения наноматериалов в медицине является создание имплантатов нового поколения. К числу материалов, обладающих такими положительными свойствами, как хорошая биосовместимость, высокая коррозионная стойкость, биоинертность, гипоаллергенность, отсутствие токсичности, а также сочетание малого удельного веса и высоких механических свойств относятся титан и сплавы на его основе. Именно поэтому они

традиционно являются лидерами среди металлических материалов для дентальной и ортопедической имплантации. Тем не менее, и для этого материала в некоторых случаях наблюдаются отрицательные реакции организма на имплантат вплоть до его отторжения. Это может быть связано с репассивированием поверхности в процессе хирургической операции. Поэтому проблема формирования биоактивных и биоинертных покрытий на титановых имплантатах с целью приобретения поверхностью свойств, оптимизирующих процесс остеоинтеграции, является весьма актуальной. В качестве материала для модификации поверхности титановых имплантатов используют фосфаты кальция (ФК) – гидрок시아патит (ГА), карбонатгидрок시아патит (КГА), фторгидрок시아патит (ФГА), трикальцийфосфат (ТКФ). Биорезорбируемость является важнейшей характеристикой покрытия. Ранее предполагалось, что покрытие не должно резорбироваться в организме человека, однако последние исследования показали, что наиболее эффективны биорезорбируемые покрытия: в результате резорбции последних и остеоинтеграции с окружающей костной тканью имплантат прочно соединяется с костью, и не возникает вышеописанных негативных реакций со стороны организма. Наиболее перспективны покрытия из ФК с различной скоростью биорезорбции – поверхность имплантата покрывают плохо резорбирующимся ФК, например, ГА или ФГА, а на этот слой наносят покрытие из хорошо резорбирующегося ФК, например, ТКФ или КГА. Порошки ФК получали гетерофазным синтезом. Керамику из порошков спекали в камерной печи с силитовыми нагревателями при температуре 900<sup>0</sup>С. Керамические гранулы ФК получали дроблением спечённой керамики в планетарной мельнице с последующим отбором нужной фракции с помощью ситового анализа. Плазменные покрытия толщиной до 100 мкм формировали на титане. Сдвиговая прочность покрытия 25 МПа. Полученные покрытия были охарактеризованы методами РФА, СЭМ, растворимость покрытий изучали в физиологическом растворе при pH=7,4. Установлено, что поверхность покрытия однородна по фазовому составу и представлена апатитовой фазой. В модельной жидкости покрытие растворяется в течение 25-28 суток, после чего в растворе устанавливается динамическое равновесие. Поверхность покрытия после выдерживания в физиологическом растворе в течение 30 суток становится более пористой, изменяется форма кристаллов и уменьшается их размер. Разработанные покрытия перспективны для использования в хирургии при лечении повреждённых костных тканей.

*Исследование выполнено за счет средств проекта РНФ № 15-19-00078.*

**ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ  
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ УЗЛОВ  
ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРА С ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ  
НАКАЧКОЙ**

**Притоцкий Е.М.<sup>1,2</sup>, Притоцкая А.П.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых,  
Владимир*

<sup>2</sup>*ФКП «Государственный лазерный полигон «Радуга», Владимир  
egorpritotskii@mail.ru, anastasiapritotskaya@mail.ru*

**Аннотация:** Разработана методика расчета многослойных диэлектрических покрытий с заданными оптическими параметрами, проведено моделирование просветляющих и отражающих покрытий и их воспроизведение на вакуумно-технологическом оборудовании с помощью метода ионно-плазменного напыления. Рассмотрены методы контактного и бесконтактного контроля толщин тонких пленок сравнением фактических и расчетных оптических характеристик.

**Ключевые слова:** видимый свет, тонкие пленки, отражение, пропускание, поглощение.

Уровень развития науки и техники предъявляет высокие требования к качеству металлических и диэлектрических пленок с различными коэффициентами отражения, пропускания и поглощения на определенной длине электромагнитной волны. Развитие оптоэлектроники и нанотехнологий стимулирует исследование пленок, толщина которых составляет сотни и даже десятки нанометров.

Многослойные диэлектрические покрытия представляют собой ряд тонких прозрачных пленок, нанесенных отдельными слоями друг на друга. Пленки с большим и малым показателем преломления чередуются между собой, а толщина пленок подбирается так, чтобы свет, отраженный от каждой поверхности раздела, при интерференции усиливался. Создание элементов с многослойными диэлектрическими покрытиями, которые помещают в оптическую систему лазера, позволяет расширить возможности разработки лазеров с заданными характеристиками излучения. Поверхности отражающих лазерных зеркал обычно изготавливают методами ионно-плазменного или электронного-лучевого напыления покрытия на плоскую или сферическую оптическую поверхность материала подложки, например, стекла. Так же возможно ослабить отражение от поверхности оптических элементов просветляющим покрытием. В качестве плёнообразующих материалов в основном используются оксиды, фториды, сульфиды элементов 3 - 5 групп таблицы Д.И. Менделеева и некоторые более сложные соединения. Создание таких покрытий в настоящее время сдерживается из-за

отсутствия знаний о показателях преломления плёнообразующих материалов, прозрачных в этой области спектра и приборов, позволяющих аттестовать эти материалы с достаточной точностью.

Возможность получения покрытий, обладающих воспроизводимыми спектральными характеристиками, при падении излучения с заданным состоянием поляризации и расходимостью определяется точностью контроля и стабильностью режимов осаждения. Основная сложность, которая возникает при изготовлении перечисленных выше покрытий, заключается в непостоянстве показателей преломления плёнообразующих материалов слоёв, входящих в состав диэлектрических и металлодиэлектрических систем, а также в недостаточной точности воспроизведения расчетного распределения толщин слоёв по поверхности элемента и их контроле в процессе осаждения, что требует проведения соответствующих исследований.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТЖИГА ПОДЛОЖЕК АРСЕНИДА ИНДИЯ В РАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

Спирина А.А.<sup>1</sup>, Настовьяк А.Г.<sup>2</sup>, Шварц Н.Л.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН, Новосибирск*

Стандартной процедурой приготовления чистых гладких поверхностей однокомпонентных материалов является отжиг в неравновесных условиях или Ленгмюровское испарение, то есть испарение материала подложки в вакуум. Но для подготовки поверхностей полупроводников  $A^{III}B^V$  процедура неравновесного отжига оказывается неприменима из-за различной летучести частиц III и V групп и образования капель металла на поверхности. Поэтому для получения атомарно-гладких поверхностей материалов  $A^{III}B^V$  используют высокотемпературный отжиг пластин в условиях, близких к термодинамически равновесным [1]. Возрождение интереса к отжигу в неравновесных условиях обусловлено тем, что жидкие металлические капли используются для создания таких наноструктур, как нитевидные нанокристаллы, квантовые точки, квантовые кольца. Несмотря на заметное число публикаций, посвященных Ленгмюровскому испарению соединений  $A^{III}B^V$ , до сих пор нет единого мнения о максимальной температуре конгруэнтного испарения ( $T_c$ ), подложек InAs.

В данной работе предложена Монте-Карло (МК) модель процессов высокотемпературного отжига подложек InAs. Рассмотрен процесс



выглаживания поверхности при отжиге в равновесных условиях. При моделировании Ленгмюровского испарения дана оценка максимальных температур конгруэнтного испарения поверхностей  $\text{InAs}(111)\text{A}$  и  $\text{InAs}(111)\text{B}$ . Проведена оценка скоростей растворения и кристаллизации компонентов полупроводника на границе раздела жидкий индий-подложка  $\text{InAs}$ . На основе согласования экспериментальных [2] и модельных температурных зависимостей равновесного давления индия и мышьяка были подобраны параметры реакций образования и распада молекулярного мышьяка. Исследована зависимость температуры конгруэнтного испарения от длины и ширины террас vicинальных поверхностей  $\text{InAs}$  и от концентрации дефектов на подложке.

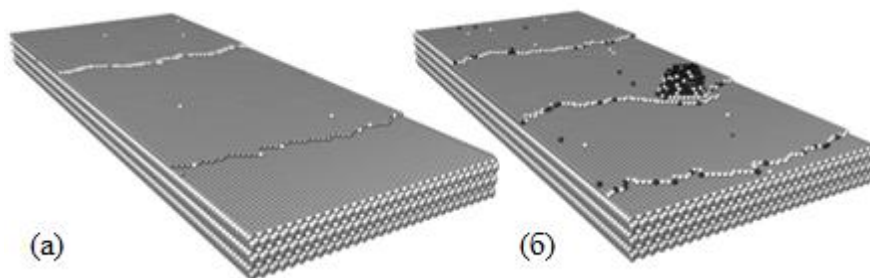


Рис.1 Морфология модельной поверхности  $\text{InAs}(111)\text{A}$  после отжига в (а) равновесных и (б) неравновесных условиях при температуре  $T = 700 \text{ K}$ . Атомы мышьяка обозначены белым цветом, индий в твердой фазе – серым, индий в жидкой фазе – черным.

*Работа проводилась при поддержке РФФИ (14-02-00776, 16-31-00120) и программы Президиума РАН.*

#### **Список литературы**

- [1] V. L. Alperovich and I. O. Akhundov and N. S. Rudaya and D. V. Sheglov and E. E. Rodyakina and A. V. Latyshev and A. S. Terekhov // Appl. Phys. Lett., 2009, 101908.
- [2] C. Pupp, J.J. Murray, R.F. Pottie // The Journal of Chemical Thermodynamics, 1974, 2, pp. 123 – 134.

**МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
МАГНИТНО-МЯГКИХ ПЛЁНОК  $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$** 

Шефтель Е.Н., Теджетов В.А., Харин Е.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
harin-eugene@ya.ru*

В настоящее время большое внимание исследователей направлено на создание магнитно-мягких плёнок для высокочастотных применений. Помимо высокой намагниченности насыщения  $M_s$ , низкой коэрцитивной силы  $H_c$ , такие плёнки должны иметь высокие значения магнитной проницаемости на высоких частотах, вплоть до ГГц интервала. В этой связи, важной характеристикой магнитно-мягких плёнок является наведённая одноосная магнитная анизотропия в плоскости плёнки  $H_k$ , от которой зависит значение частоты естественного ферромагнитного резонанса (еФМР)  $f_{\text{еФМР}} \sim (M_s H_k)^{1/2}$ . Поле  $H_k$  в плёнках может быть сформировано, в частности, напылением плёнок под углом к плоскости подложек. При этом представляет интерес рассмотреть поведение нанокристаллического ферромагнитного материала в условиях сосуществования наведённой анизотропии и изотропной магнитной структуры. Магнитные свойства нанокристаллических ферромагнетиков объяснены в рамках модели случайной магнитной анизотропии [1,2]: при размере ферромагнитного зерна  $2R_c$  меньше длины обменного взаимодействия  $R_L$ , локальная (внутризеренная) эффективная энергия магнитной анизотропии  $K_{\text{eff}}$  становится подавленной на масштабе  $R_L$ , что вызывает образование стохастических магнитных доменов размером  $2R_L$ , свойства которых определяют поведение материала во внешнем магнитном поле.

В настоящей работе приведены результаты исследования полученных наклонным магнетронным напылением плёнок Fe-Zr-N, характеризующихся сочетанием высокой намагниченности насыщения  $M_s$ , низкой коэрцитивной силы  $H_c$  и высокой термической стабильности. Анализируется влияние угла падения ионного потока относительно подложки на статические магнитные свойства, локальную и макроскопическую магнитные структуры плёнки.

Исзуемые плёнки получены высокочастотным реактивным магнетронным распылением литой мишени  $\text{Fe}_{95}\text{Zr}_5$  на подложки из аморфного  $\text{SiO}_2$  и многослойные подложки  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  (Si ориентировки 001 + аморфный  $\text{SiO}_2$ -0,4 мкм +  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -0,16 мкм – верхний слой). Давление остаточной атмосферы в распылительной камере  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. Давление смеси рабочего газа  $\text{Ar} + 10\% \text{N}_2 \sim 4 \cdot 10^{-3}$  мм.рт.ст. Скорость роста плёнок  $\sim 0,5$  нм/с. Толщины полученных плёнок  $\sim 0,5$  мкм. Плёнки были осаждены под наклоном с

углами  $0^\circ$ ,  $10^\circ$ ,  $20^\circ$  и  $30^\circ$  относительно перпендикуляра к подложке (углы падения). Исследованные плёнки отожжены в вакууме  $\sim 5 \cdot 10^{-6}$  мм.рт.ст. при  $400^\circ\text{C}$  и  $500^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Средний химический состав плёнок в исходном состоянии равен  $77 \pm 2$  ат.% Fe,  $7 \pm 1$  ат.% Zr,  $16 \pm 1$  ат.% N и не изменяется при отжигах. По данным рентгеновской дифракции плёнки на подложках  $\text{SiO}_2$  содержат одну нанокристаллическую фазу  $\alpha\text{-Fe}$ , сильно пересыщенную N и Zr, с размером зерна  $2R_c$  2-4 нм в исходном состоянии и 2-9 нм после отжигов. Плёнки на подложках  $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  отличаются от вышеописанных только тем, что в исходном состоянии кроме  $\alpha\text{-Fe}$  содержат 12-32 об.% ZrN. Статические магнитные свойства измерены при комнатной температуре на вибрационном магнитометре в полях до 10 кЭ. Локальная и макроскопическая магнитные структуры оценены методом корреляционной магнитометрии [2]. Исследованные плёнки характеризуются высокой намагниченностью насыщения и достаточно низкой коэрцитивностью. Величина  $H_k$  плёнок в исходном состоянии увеличивается с увеличением угла наклона напыления. Величина  $H_k$  имеет высокие значения, что определяет возможность получения высокой частоты еФМР.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (12-02-00116а).*

1. G. Herzer. Acta Materialia, 2013, 61, 718-734.

2. R.S. Iskhakov, S.V. Komogortsev. Physics of Metals and Metallography, 2011, 112, 666-681.

## НАНОПЛЕНКИ ФЕРРОМАГНИТНОГО КОМПОЗИТА $\text{MnSb-AlSb}$

Пиянзина К.И.<sup>1,3</sup>, Михалевский В.<sup>2</sup>, Маренкин С.Ф.<sup>3,4</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева, Москва

<sup>2</sup>Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН, Шатура

<sup>3</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва

<sup>4</sup>НИТУ«МИСЦС», Москва

ksenia.pianzina@mail.ru

На сверхрешетках, выполненных виде композитов, из нанослоев ферромагнетиков и немагнетиков, были открыты эффекты ГМС и ТМС. Эти эффекты положили начало развитию нового направления твердотельной электроники – спинтроники [1]. Поэтому активно развиваются исследования по получению новых более эффективных материалов спинтроники, в частности, гранулированных структур. Такие структуры представляют собой композиты, состоящие из наночастиц ферромагнетика и немагнитной матрицы. Наиболее перспективны для

создания гранулированных структур являются системы полупроводник-ферромагнетик [2]. Поэтому в качестве объектов исследования были выбраны ферромагнетик  $\text{MnSb}$  с  $T_c=587$  К и широкозонный полупроводник  $\text{AlSb}$  (1,6 эВ при 300 К). В работе представлены результаты по получению, идентификации и исследованию электрических свойств тонкопленочного композита системы  $\text{MnSb} - \text{AlSb}$ . Синтез объемных образцов как материала для получения пленок непосредственно сплавлением компонентов затруднен из-за высокой температура плавления  $\text{AlSb}$  и сравнительно низкой температуры перитектического разложения  $\text{MnSb}$ . Поэтому нанопленки были получены последовательным напылением марганца, сурьмы и алюминия на подложки из лейкосапфира и кремния. Пленки затем подвергали отжигу при температуре 420 °С. По данным РФА пленки после отжига содержали фазы  $\text{MnSb}$ ,  $\text{AlSb}$  и  $\text{Sb}$ . Спектры рентгенофлуоресцентной спектроскопии подтверждали наличие в пленках алюминия, марганца и сурьмы. Согласно АМС пленки были образованы нанокластерами со средним размером 600 нм. Толщина пленок, измеренная эллипсометрическим методом, составила 50 нм. Электрические свойства пленок были измерены методом Ван дер Пау. Электронный тип проводимости, высокая концентрация носителей заряда и удельное сопротивление  $3-9 \cdot 10^{-6}$  Ом·см, что свидетельствовало о том их свойства определяли фазы  $\text{MnSb}$  и  $\text{Sb}$ .

[1] Ферт А "Происхождение, развитие и перспективы спинтроники" *УФН* 178 1336 (2008)

[2] S.F. Marenkin, A.D. Izotov, I.V. Fedorchenko, V.M. Novotortsev, Manufacture of Magnetic Granular Structures in Semiconductor–Ferromagnet Systems, ISSN 0036-0236, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, Vol. 60, No. 3, pp. 295–300.

## НАНОВИСКЕРЫ $\text{CuO}$ : ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В ФОТОКАТАЛИЗЕ

Приезжева А.Н., Дорогов М.В., Козлов А.Ю., Дорогин Л.М.,  
Викарчук А.А., Романов А.Е.

*Тольяттинский государственный университет, Тольятти  
ang-aan@yandex.ru*

Исследование структуры и свойств вискерных структур началось еще в 40-х годах прошлого столетия, когда на оловянных припоях повреждались радиодетали из-за образования «игл». В настоящее время изучаются нановискерные структуры из различных металлов, в частности, нановискеры оксида меди  $\text{CuO}$ . Общеизвестно, что

образование нановискеров  $\text{CuO}$  происходит на медных образцах: фольги, кристаллах меди или икосаэдрических малых частицах (ИМЧ) меди. Однако, учитывая тот факт, что ИМЧ меди обладают уникальными свойствами по сравнению с обычной медью, необходимо определить разницу в процессе образования и роста нановискеров при отжиге на воздухе медных частиц, кристаллов и покрытий.

Экспериментально установлено, что дефектная структура икосаэдрических малых частиц меди оказывает влияние на образование и рост нановискеров, а также их количественные характеристики: длину, толщину и концентрацию. Замечено, что все процессы, приводящие к росту «леса» нановискеров в покрытии из ИМЧ меди происходят при более низких температурах отжига по сравнению с обычной медью. Кроме того, отмечено, что максимальная концентрация нановискеров  $\text{CuO}$  достигается при отжиге на воздухе медных подложек при температуре около  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  4 часа. В случае медных покрытий поверхностный слой, состоящий из оксида меди, отслаивается, а в локальных участках образуются безвискерные области (рис. 1, а).

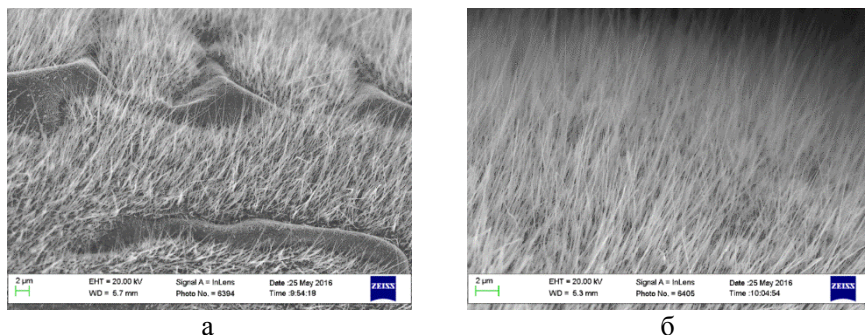


Рис. 1 Нановискеры  $\text{CuO}$  после отжига на воздухе  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 4 часа: а) медной сетки; б) покрытия из ИМЧ меди

Для фотокаталитического теста использовался емкостной реактор объемом 100 мл, состоящий из магнитной мешалки, воздушного компрессора с азратором и лампы дневного или ультрафиолетового излучения.

В качестве модельного загрязнителя был выбран метиленовый синий в концентрации 5 ppm. Общее время фотокатализа составляло 4 часа, пробу отбирали каждый час.

В результате эксперимента концентрация метиленового синего уменьшилась на 49% за четыре часа. Это говорит о том, что вискерные

структуры  $\text{CuO}$  имеют высокий фотокаталитический потенциал для дальнейшего использования.

*Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление №220, в ФГБОУ ВО «Тольяттинский Государственный Университет», договор №14.В25.31.0011.*

## **ПЛЕНОЧНЫЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК $\text{TiO}_2$ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ**

Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, andreydenisenko92@gmail.com*

В современных условиях жизни на здоровье человека негативное воздействие оказывает целый комплекс химических факторов. В частности, использование таких растворителей, как метанол и изопропанол в жидкостях для очистки стекол автомобилей создает угрозу здоровью человека. По этой причине актуальной задачей является разработка новых эффективных способов очистки воздушной среды от органических загрязнителей. На сегодняшний день молекулярная очистка воздуха с помощью фотокаталитических (ФК) процессов на поверхности наноструктурированных пленок диоксида титана относится к одному из самых перспективных подходов в данной области. В связи с этим изучение и создание новых эффективных фотокатализаторов на основе наночастиц  $\text{TiO}_2$  является актуальным и перспективным направлением.

В настоящей работе получены нанотрубчатые пленки (НТП) диоксида титана методом анодирования металлического титана [1] и проведено исследование их ФК активности в реакции окисления паров метанола. Процесс окисления проводили в герметичном реакторе объемом  $22,5 \text{ см}^3$  с кварцевым окном. Геометрическая площадь пленочного фотокатализатора составляла  $3,24 \text{ см}^2$ . В качестве источника смешанного излучения использовали облучатель ULTRA-VITALUX с интенсивностью светопотока  $I=100 \text{ мВт/см}^2$ .

Морфологию полученных НТП  $\text{TiO}_2$  исследовали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе JSM 6510LV («JEOL», Япония). Концентрацию метанола определяли газохроматографическим методом на хроматографе TRACE 1310 («Thermo Scientific», США), оснащенный пламенно-ионизационным детектором.

На рисунке 1 представлены результаты изучения морфологии НТП  $\text{TiO}_2$  и кинетическая кривая окисления паров метилового спирта.

Из приведенных микрофотографий СЭМ видно, что образец НТП  $\text{TiO}_2$  представляет собой высокоупорядоченную систему из отдельных нанотрубок  $\text{TiO}_2$  с весьма узким распределением по размерам. Внутренний диаметр нанотрубок составляет 115 нм, толщина стенки – 10 нм, длина – 18 мкм. Особым достоинством полученного материала является высокая степень ориентирования всех нанотрубок в пленке и их открытая пористость, что значительно увеличивает интенсивность реакций, протекающих на поверхности пленочного катализатора.

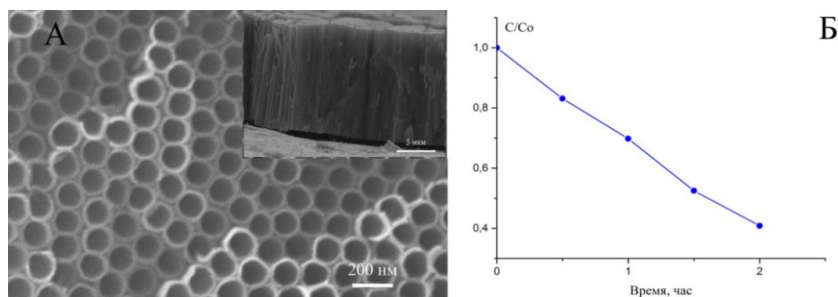


Рисунок 1. А – Микрофотографии поверхности и скола полученного образца НТП  $\text{TiO}_2$ ; Б – кинетическая кривая ФК окисления паров метанола на поверхности НТП  $\text{TiO}_2$

При исследовании процесса ФК окисления паров метанола на поверхности НТП  $\text{TiO}_2$  было установлено, что под воздействием световой энергии поверхность нанотрубок становится сильнейшим окислителем. Так, за 2 часа процесса ФК окисления полной деструкции до  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  подверглись 59.1 % молекул метанола.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ: проект № 16-33-00507 мол\_а.*

1. Михайличенко А.И., Морозов А.Н. Получение высокоупорядоченных нанотрубчатых пленок из диоксида титана // Перспективные материалы. 2013. № 5. С. 74-78.



## ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА МЕТОДАМИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКИ

Лапуть О.А.<sup>1</sup>, Пухова И.В.<sup>2,3</sup>, Курзина И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Томский Политехнический Университет, Томск

<sup>2</sup>Томский Государственный Университет, Томск

<sup>3</sup>Институт Сильноточной Электроники СО РАН, Томск  
olesyalaput@gmail.com

В последнее время все большее внимание уделяется ионной имплантации и электронно-лучевой обработке, как одним из наиболее эффективных методов модификации поверхностных свойств полимерных материалов. При воздействии на материал подложки энергетическими пучками происходят физико-химические процессы, влияющие на химическое строение подложки, которые, в свою очередь, вызывают изменения функциональных характеристик. Поливиниловый спирт находит широкое применение в качестве полимерного композиционного материала в медицинской, пищевой и химической промышленности. Целью работы являлось проведение экспериментов по изучению влияния имплантации ионов Ag, Ar и C, а также облучения электронным пучком на поверхностные физико-химические свойства поливинилового спирта. Ионную имплантацию проводили на экспериментальном стенде, оснащенном источником ионов на основе вакуумного дугового разряда MEVVA-5.Ru до достижения экспозиционных доз  $1 \cdot 10^{14}$ ,  $1 \cdot 10^{15}$  и  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup> при ускоряющем напряжении 20 кВ. Электронно-лучевую обработку осуществляли в интервале длительности импульса 100-300 мкс с шагом 50 мкс при ускоряющем напряжении 8 кВ. Исследованы морфологические и функциональные характеристики материала: электропроводность, микротвердость, смачиваемость, поверхностная энергия и шероховатость. Установлено, что краевой угол смачивания ПВС после ионной имплантации увеличивается с увеличением дозы экспозиции (с 17° до 42° при контакте с этиленгликолем и с 22° до 62° при контакте с глицерином) с одновременным повышением поверхностной энергии (с 67 мН/м до 80 мН/м). Краевой угол смачивания после электронно-лучевой обработки имеет те же тенденции изменения, что и при ионной имплантации, но в немного меньшем диапазоне. Поверхностная энергия для обработанных электронным лучом образцов поливинилового спирта увеличивается с 67 мН/м до 150 мН/м. При взаимодействии с ионным пучком наблюдаются процессы окисления в поверхностном слое, что сопровождается выделением водорода, что приводит к образованию кратеров на поверхности полимера, и соответственно, к повышению шероховатости материала. С увеличением



длительности импульса электронного пучка повышается шероховатость поверхности образцов, сопровождаемая возникновением и ростом кратеров, глубиной до 600 нм. После ионной имплантации также обнаружено повышение шероховатости до  $330 \div 700$  нм. Выявлено, что микротвердость ПВС уменьшается после энергетического воздействия ионным и электронным пучком до 5 раз (с 0,5 ГПа для исходного образца до 0,1 ГПа для имплантированных). Установлено, влияние имплантации на микротвердость материалов. С увеличением дозы облучения микротвердость образцов уменьшается, при этом минимальное значение микротвердости наблюдаются у образца, имплантированного ионами Ag с дозой  $1 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Обнаружено, что значения удельного поверхностного сопротивления образцов поливинилового спирта после электронно-лучевой обработки остаются на прежнем уровне ( $\sigma = 7 \cdot 10^9$  Ом/кВ), а имплантированных образцов ПВС отличаются от исходного на 1 порядок, следовательно, ионная имплантация полимера на основе ПВС способствует увеличению доли свободных электронов.

*Благодарности*

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РФФИ\_а 15-08-05496.*

## **ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ ЭП718-ИД ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СВС - ЭЛЕКТРОДОВ СИСТЕМЫ Cr-Al-Si-B**

Лебедев Д.Н., Кудряшов А.Е., Потанин А.Ю., Левашов Е.А.

*НИТУ «МИСиС», Научно-учебный центр СВС МИСиС-ИСМАН, Москва  
nikolovich92@bk.ru*

Никелевые жаропрочные сплавы широко используются в ракетной, космической и авиационной технике, главным образом как материал высокотемпературных секций газотурбинных двигателей (ГТД). Для обеспечения служебных характеристик и повышения ресурса двигателя необходимо защитить лопатки ГТД от коррозионного воздействия и поверхностного окисления.

Наиболее эффективным путем повышение ресурса и надежности ответственных деталей авиационной техники является нанесение на их рабочие поверхности многофункциональных защитных покрытий различными методами поверхностной инженерии, например методом электроискрового легирования (ЭИЛ).

Целью данной работы являлось изучение особенностей формирования электроискровых покрытий на подложках из никелевого сплава ЭП-718 при варьировании частотно-энергетических режимов

обработки, а также исследование структуры, состава, рельефа и свойств сформированных покрытий.

В качестве электродов применяли жаростойкие материалы системы Cr-Al-Si-B, изготовленные по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

В качестве материала катода использовали никелевый сплав ЭП718-ИД (ХН45МВТЮБР-ИД), применяемый для изготовления деталей и узлов авиационной техники.

Формирование поверхностного слоя осуществлялось на установке «ALIER-METAL 303» на воздухе, при варьировании энергетических режимов обработки ( $E=0,048 - 0,192$  Дж).

Изучены особенности формирования покрытий на никелевых сплавах. Определены параметры электроискрового легирования (удельная и суммарная эрозия анода; удельный и суммарный привес катода). Найден оптимальный режим обработки ( $I=120$  А,  $f=3200$  Гц,  $\tau=20$  мкс).

Установлено, что шероховатость покрытий зависит от состава электродных материалов, а также от энергетического режима обработки и составляет  $3,5 - 8,5$  мкм (на оптимальном режиме).

В результате импульсной электроискровой обработки на установленном оптимальном энергетическом режиме на поверхности никелевого сплава формируются покрытия, характеризующиеся высокой сплошностью (до 100 %), толщиной до 30 мкм, микротвердостью до 4,9 ГПа.

Проведен комплекс исследований структуры, фазового состава и свойств сформированных покрытий.

Установлено, что электроискровая обработка электродами Cr-Al-Si-B способствует увеличению жаростойкости и износостойкости сплава ЭП718-ИД, а применение СВС - электродных материалов перспективно для упрочнения деталей авиационной техники из никелевых сплавов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг (проект № К2-2014-012).*

# МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ БОРИДОВ ЖЕЛЕЗА И ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ

Лапина А.Е., Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н.

*Институт физического материаловедения СО РАН, Россия, Улан-Удэ  
anna2-11-90@mail.ru*

В работе рассматриваются этапы построения математической модели тепловых полей, возникающих в образце в ходе электронно-лучевой обработки. Были проанализированы вопросы и особенности взаимодействия электронного пучка с веществом (тепловые процессы зоне обработки) и материалами. Изучены вопросы моделирования теплопередачи при обработке металлов и сплавов высококонцентрированными источниками энергии. Расчет температур и графики распределения температурных полей производились с помощью математической среды Maple (18.0). Воздействие электронным пучком проводилось с помощью мощной электронно-лучевой установки с аксиальной пушкой на термоматодах.

Проведено исследование особенностей ввода интенсивного сфокусированного электронного пучка в стали СТ-3. Разработана математическая модель теплового воздействия высококонцентрированными потоками энергии на низкоуглеродистые стали СТ-3 в условиях электронно-лучевой обработки в рамках теории теплопроводности. Полученные численные результаты позволили исследовать закономерности распределения температуры и ее изменения в зависимости от действия сфокусированного электронного пучка.

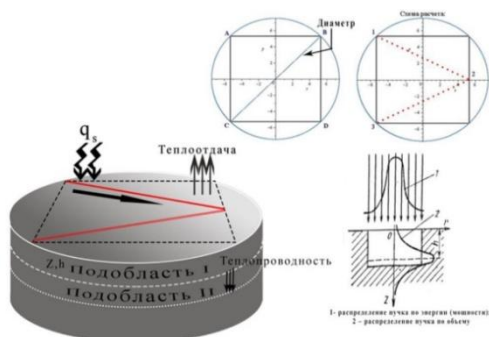


Рис. 1. Расчетная схема теплового воздействия электронного пучка

Для моделирования процесса электронно-лучевой обработки выбраны образцы, имеющие форму, представленную на рисунке 1. По условиям электронно-лучевой обработки электронный пучок вначале фокусируется на поверхности цилиндрического образца, а затем с помощью блока управления электронным пучком преобразуется в растр и сканируется по всему диаметру. Физическая модель процесса электронно-лучевой обработки высококонцентрированными источниками энергии определяется целым рядом параметров: мощностью воздействия электронного пучка, скоростью обработки детали, временем воздействия. Учитываются данные по размерам детали  $d \times l$  (15×7 мм) (диаметр и высота образца), глубине проникновения электронов в образец  $S = 2,1 \cdot 10^{-12} U^2/p$ , глубине максимального энерговыделения —  $h = 0,75 \times S$  [м].

Следующим важным этапом расчета является анализ теплофизических характеристик конкретного материала. Основные теплофизические свойства материала: теплопроводность  $\lambda$  [Вт/м×К], теплоемкость  $c_p$  [Дж/кг×°С], плотность  $\rho_m$  [кг/м<sup>3</sup>] и температуропроводность  $\alpha$  [м/с<sup>2</sup>], которая связана с предыдущими параметрами формулой

$$\alpha = \frac{\lambda}{c_p \cdot \rho_m}.$$

При расчете определяли следующие величины: температура  $T(0,t)$  на поверхности детали, температура  $T(x,t)$  на глубине максимального энерговыделения —  $x$  (или  $z$ ), необходимая мощность для достижения требуемых результатов обработки и ряд других параметров.

*Исследования выполнены при поддержке РФФИ, грант 15-48-04217- сибирь-а.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ Si В ПОКРЫТИЯ Ti-Al-N НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ

Низамова А.Н.

НИТУ «МИСус», Москва

*normont666@gmail.com*

Твердые покрытия TiAlN широко используются для увеличения срока службы инструментов из-за их превосходной износостойкости и химической инертности. Однако, из-за высоких требований, предъявляемых покрытиям, появилась необходимость в модифицировании уже существующих покрытий. Так, одним из возможных путей эффективного улучшения сопротивления износу, окислению и коррозии покрытия TiAlN может быть введение компонента Si, который образует аморфную фазу Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Понимание конструкции этих

твердых материалов основано на двух взаимно дополняющих свойствах компонентов. Упрочнения по границам зерен при уменьшении размера зерен и блокированием зернограницного проскальзывания, которое формируется за счет разности механических характеристик двух компонентов.

Исследуемое покрытие было получено методом ионно-плазменного вакуумно-дугового напыления (arc-PVD) с использованием двухкатодной системы (сплав ВТ-5 и система Si-Al). Состав покрытия определяется как Ti-Al-Si-N (с Si  $\sim 1.7$  ат.%) и характеризуется нанокристаллической структурой (средний размер зерна порядка 15 нм).

Исследования электрохимического поведения было выполнено с помощью метода измерения потенциала коррозии и дальнейшим построением анодных поляризационных кривых. Эксперимент, проводимый в кислотной и щелочной средах, показал высокую способность к самопассивации, а также устойчивость покрытия Ti-Al-Si-N к питтингу.

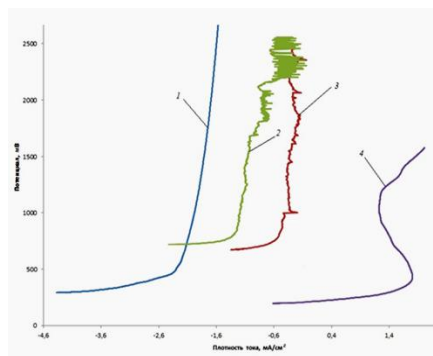


Рис. 1. (а) – Характерные поляризационные кривые, снятые в щелочной среде, для 1 – твердый сплав ВК6 с покрытием Ti-Al-Si-N (с Si  $\sim 1.7$  ат.%), 2 – твердый сплав ВК6 с покрытием (Ti, Al) $N_{0.87}$ , 3 – твердый сплав ВК6 с покрытием (Ti, Al) $N_{0.92}$ , 4 – твердый сплав ВК6 без покрытия.

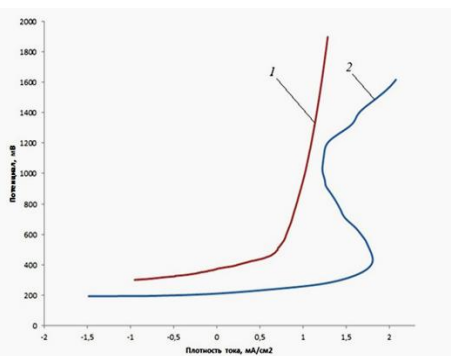


Рис. 1. (б) – Характерные поляризационные кривые для покрытия твердого сплава ВК6 без покрытия (2) и твердый сплав ВК6 с покрытием Ti-Al-Si-N (с Si  $\sim 1.7$  ат.%) (1) в кислотном растворе.

Покрытие Ti-Al-Si-N способствуют повышению коррозионной стойкости образца: об этом свидетельствует заметное увеличение показателя стационарного потенциала и отсутствие активационного пика у образца с покрытием в отличие от твердого сплава без покрытия. Кроме того, отсутствие зон флуктуации плотности тока при более высоких

значениях напряжения также доказывает устойчивость покрытия системы Ti-Al-Si-Nк образованию питтинга.

Автор выражает огромную благодарность научному руководителю проф., д.т.н. Блинкову И.В. и асп. Белову Д.С. за помощь в подготовке и выполнении работы.

## ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НИТЕВИДНОЙ МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТОВ СОСТАВА

### $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ И $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbX}_3$ ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Петров А.А.<sup>1</sup>, Тарасов А.Б.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Факультет наук о материалах, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Химический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва  
alexey.bor.tarasov@gmail.com

Перовскитные солнечные ячейки являются одними из наиболее динамично развивающихся классов фотовольтаических устройств, эффективность которых в 2016 году превысила 22,1%. Ввиду ряда преимуществ, включая простоту их изготовления, низкую стоимость и доступность исходных реагентов, а также высокую эффективность, перовскитные солнечные ячейки могут составить конкуренцию кремниевым аналогам.

Целью данного исследования являлось получение светопоглощающего слоя перовскита в виде нитевидных кристаллов (вискеров) на различных подложках, а также исследование условий их формирования. В рамках настоящей работы были получены вискеры перовскита с различным составом, а также изучены особенности роста вискеро́в и определены оптимальные условия их формирования.

В ходе работы был проведён ряд синтезов с выдерживанием кристаллов  $\text{PbI}_2$  в растворе солей  $\text{MAX}$  и  $\text{FAX}$  ( $\text{MA} = \text{CH}_3\text{NH}_3^+$ ,  $\text{FA} = \text{CH}(\text{NH}_2)_2^+$ ,  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), растворённых в смеси растворителей изопропанол + диметилформамид (ДМФА).

Были получены вискеры перовскита состава  $\text{MAPbI}_3$  и  $\text{FAPbI}_3$ . Поскольку использование солей с другим анионом ( $\text{Cl}, \text{Br}$ ) приводило к образованию кубической морфологии кристаллов, вискеры перовскита  $\text{MAPbBr}_3$ ,  $\text{FAPbBr}_3$  и  $\text{MAPbCl}_3$  были получены в ходе реакции ионного обмена из перовскита  $\text{MAPbI}_3$  в растворах  $\text{MABr}$ ,  $\text{FABr}$  и  $\text{MAsCl}$  в изопропанол. С использованием время-разрешённого РФА и оптической микроскопии было обнаружено, что процесс образования вискеро́в протекает через промежуточную стадию образования интермедиатов  $\text{MAI-PbI}_2\text{-DMF}$  и  $\text{FAI-PbI}_2\text{-DMF}$ , имеющих нитевидную морфологию

кристаллов и определяющих конечную морфологию кристаллов перовскита.

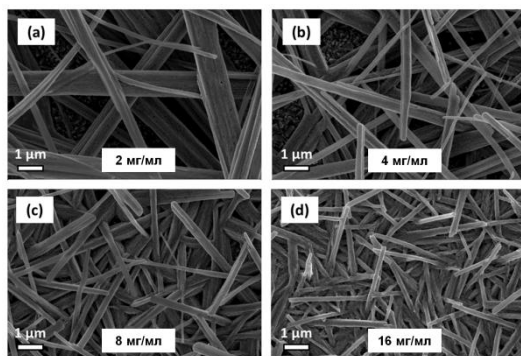


Рис.1. Фотографии вискеров перовскита, полученных погружением  $\text{PbI}_2$  в раствор иодида метиламмония с разной концентрацией, растворённого в изопропанол + 10% ДМФА.

Таким образом, в ходе работы был предложен новый простой и воспроизводимый метод получения вискеров перовскита с контролируемым размером частиц с различным катионным составом, вискеры перовскита с различным анионным составом были получены путём ионного обмена в растворе изопропанола. Показано, что вискеры перовскита являются псевдоморфами, наследующими морфологию промежуточной «белой фазы», выступающей в роли структурно направляющего агента.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОНАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ ВЫСОКОТВЕРДЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ PVD ПОКРЫТИЙ СОСТАВА $\text{Ti(Al)-Cu-N}$

Печникова А.А.  
НИТУ «МИСус», Москва  
nymerya@mail.ru

Покрывтия, наносимые на детали и инструменты, работающие в условиях интенсивного трения, должны обладать высокой твердостью и трещиностойкостью, чтобы эффективно защищать основной металл от разрушения и увеличивать его срок службы. Кроме того, важными характеристиками являются адгезионная прочность получаемого композиционного материала и величина внутренних напряжений в материале покрытия. Макронапряженное состояние формируется за счет разности

коэффициентов линейного термического расширения материалов подложки и покрытия, а также в ходе формирования структуры и роста зерен покрытия.

Высокие макронапряжения приводят во многих случаях к значительному повышению твердости защитных покрытий. С другой стороны, высокие сжимающие или растягивающие напряжения являются причиной разрушения покрытий, а значит, снижается когезионная и адгезионная прочность на границе покрытие-подложка.

В покрытиях системы  $\text{Ti(Al)-Cu-N}$ , полученных методом  $\text{arc-PVD}$ , величина сжимающих макронапряжений не превышает  $-1$  ГПа. Это обеспечивает высокую прочность сцепления и снижает риск отрыва покрытия в процессе эксплуатации.

Добавка пластичной меди в состав покрытия выступает в качестве релаксатора внутренних напряжений, располагаясь вдоль границ зерен нитрида титана в виде тонкой прослойки. При этом медь не образует собственных нитридных соединений. Высокая твердость (около 48 ГПа) в покрытиях  $\text{Ti(Al)-Cu-N}$  достигается за счет наноструктурирования. Зерна нитрида имеют размер 15–20 нм (рис.1).

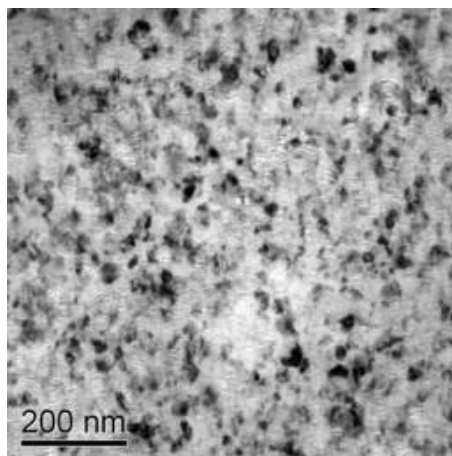


Рисунок 1 – ПЭМ-изображение зеренной структуры покрытия  $\text{Ti(Al)-Cu-N}$

Изучение макронапряженного состояния полученных покрытий проводилось методом замера оптической кривизны пластины и дифрактометрическим методом с использованием асимметричной геометрии.

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору, доктору технических наук Блинкову Игорю Викторовичу за помощь в проведении работы.



## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОКРЫТИЙ W-Ni-Cu ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ

Романов Д.А.<sup>1</sup>, Гончарова Е.Н.<sup>1</sup>, Громов В.Е.<sup>1</sup>, Иванов Ю.Ф.<sup>2,3</sup>,  
Хаимзон Б.Б.<sup>4</sup>

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

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

<sup>3</sup>Томский политехнический университет, Томск

<sup>4</sup>Новокузнецкий филиал институт Кемеровского государственного университета, Новокузнецк  
romanov\_da@physics.sibsiu.ru

Композиционные материалы систем W-Ni-Cu обладают высокой электроэрозионной стойкостью и могут быть сформированы методом электровзрывного напыления (ЭВН), позволяющим получать высококачественные беспористые покрытия нанесением покрытий из продуктов взрыва проводников и, обладающих адгезией с основой на уровне когезии и высокими функциональными свойствами. Модифицирование высокоинтенсивными электронными пучками (ЭП) применяется для снижения шероховатости поверхности, их гомогенизации и наноструктурирования, повышения износостойкости, твердости путем импульсно-периодического переплавления и последующего высокоскоростного охлаждения путем отвода тепла в объем подложки. Цель работы - модификация высокоинтенсивным ЭП электровзрывных композиционных покрытий системы W-Ni-Cu и изучение их структуры. ЭВН покрытий проводили на модернизированной ЭВУ 60/10М на образцы отожженной меди М00 размерами 15×15×5 мм. ЭВН проводили с использованием композиционного электрически взрываемого проводника (двуслойная медная фольга с заключенной в ней навеской порошков W и Ni). Поглощаемая плотность мощности составляла 4.1 ГВт/м<sup>2</sup>, диаметр медного сопла разрядной камеры плазменного ускорителя – 20 мм, расстояние образца от среза сопла – 20 мм. Масса W – 434 мг, Ni - 120 мг и Cu 277 мг. Модифицирование ЭВН покрытий осуществляли высокоинтенсивным ЭП с использованием установки «СОЛЮ» ИСЭ СО РАН. Сканирующую электронную микроскопию производили растровым электронным микроскопом Carl Zeiss EVO50 с приставкой для рентгеноспектрального анализа. Шлифы подвергали химическому травлению раствором состава: FeCl<sub>3</sub> – 3 г, HCl – 2.5 мл, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – 100 мл. В результате исследования выявлено объемное соотношение матрицы (Cu и Ni) и частиц порошка W в покрытиях соответствует их соотношению в электрически взрываемом проводнике, используемом для напыления. Методами микрорентгеноспектрального

анализа установлено, что в результате высокоскоростной кристаллизации и последующей закалки ЭВН покрытия системы W-Ni-Cu, инициированной облучением материала высокоинтенсивным импульсным ЭП, поверхность покрытия формируются области с существенно отличающимися концентрациями атомов W, Ni и Cu. Размеры частиц W, неравномерно распределённого в Cu-Ni матрице, составляют 0,1...2 мкм. Структура поперечных сечений покрытий не содержит пор и представляет собой Cu-Ni матрицу с включениями W, размеры которых изменяются в пределах от 0,5 до 2,5 мкм. W и Cu-Ni связка распределены по объёму покрытий примерно в равном соотношении. В процессе ЭПО электровзрывных покрытий перекристаллизация с образованием других соединений не происходит.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-32-60032 мол а\_дк и при финансовой поддержке Гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук МК-4166.2015.2., госзаданий Минобрнауки № 2708 и 3.1496.2014/К на выполнение научно-исследовательских работ. Исследование частично выполнено в центре «Материаловедение» СибГИУ.*

## **ВЛИЯНИЕ Ni НА ТВЕРДОСТЬ И ЖАРОСТОЙКОСТЬ ИЗНОСОСТОЙКИХ ARC-PVD ПОКРЫТИЙ Ti-Al-Mo-N**

Сергеев В.С., Блинков И.В.

*НИТУ «МИСЦ», Россия*

*v.s.sergevnnin@gmail.com*

Мультислоистые arc-PVD покрытия Ti-Al-Mo-N, характеризующиеся чередованием слоев на основе сложного нитрида (Ti,Al)N и Mo<sub>2</sub>N, демонстрируют высокую износостойкость. С одной стороны, она определяется значением твердости ~ 40 ГПа и относительной работой пластического деформирования при наноиндентировании ~ 60 %. С другой стороны, она обеспечивается низким коэффициентом трения (~ 0,4) за счет образования в зоне трения MoO<sub>3</sub>, играющего роль твердой смазки [1].

В работе изучена возможность улучшения функциональных свойств данных покрытий модифицированием их состава Ni. Введение в состав покрытий на основе нитрида титана элементов, не взаимодействующих с TiN – это один из методов наноструктурирования. Такие добавки, располагаясь по границам зародышей формирующейся нитридной фазы, ограничивают их рост.

Введение Ni в покрытие Ti-Al-Mo-N приводит к измельчению среднего размера зерна с 40 до 10-12 нм с соответствующим утонением слоев мультислойной архитектуры до 10-25 нм (рис. 1). При этом твердость покрытий Ti-Al-Ni-Mo-N возрастает до 45 ГПа с сохранением высокой вязкости: относительная работа пластического деформирования составляет около 70 %.

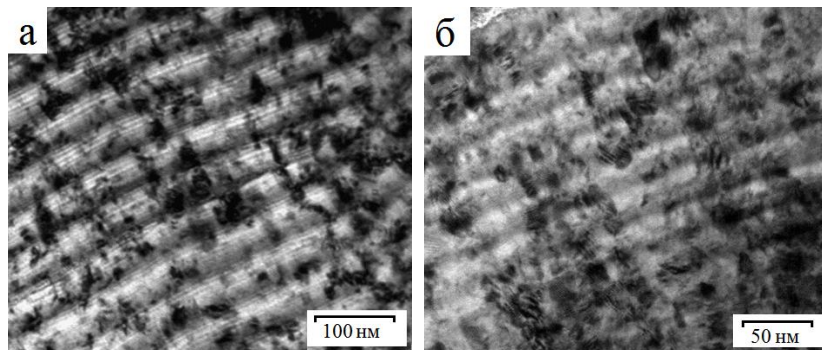


Рисунок 1 – Изображения ПЭМ поперечных сечений покрытий Ti-Al-Mo-N (а) и Ti-Al-Mo-Ni-N (б)

Введение Ni в покрытие Ti-Al-Mo-N сопровождается повышением их жаростойкости, что определяется возможностью формирования в данной системе сложных оксидов типа  $\text{TiNiO}_3$  и  $\text{NiMoO}_4$ , обладающих защитными свойствами. Покрытие успешно защищает подложку от окисления при отжиге на воздухе при температурах до 700 °С, в то время как покрытие, не содержащее Ni, проявляло стойкость только до 500 °С.

### Литература

Сергеев В.С., Блинков И.В., Белов Д.С., Волхонский А.О., Крупин Ю.А., Черногор А.В. Твердость, адгезионная прочность и трибологические свойства адаптивных наноструктурных ионно-плазменных вакуумно-дуговых покрытий (Ti,Al)N-Mo<sub>2</sub>N // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2016. No. 4. С. 67–75.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ  
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ, ОБРАЗУЮЩИХ НА  
КОНТАКТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЗАЩИТНЫЕ  
НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ ВТОРИЧНЫХ СТРУКТУР**  
Столярова О.О.<sup>1</sup>, Муравьёва Т.И.<sup>1</sup>, Загорский Д.Л.<sup>1,2</sup>, Сачек Б.Я.<sup>1</sup>,  
Мезрин А.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем механики им. А. Ю. Ишлинского РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Российский государственный университет нефти и газа  
им. И.М. Губкина, Москва  
stoljarovaoo@mail.ru.*

Проблема создания новых антифрикционных материалов и изделий из них для работы в узлах трения, в частности в подшипниках скольжения, является весьма актуальной и требует получения сплавов с оптимальными триботехническими и механическими характеристиками. В настоящее время традиционными подшипниковыми материалами являются бронзы и баббиты - в силу своей способности сравнительно быстро прирабатываться и противостоять износу при трении без смазки. Это важное эксплуатационное качество обеспечивается наличием в сплавах легкоплавкой фазы (как правило, на основе олова или свинца). Недостатком данных сплавов является их высокая стоимость, альтернативой им могут служить сплавы на основе алюминия, которые значительно дешевле и имеют сопоставимые эксплуатационные характеристики.

Задача создания новых сплавов, сочетающих в себе оптимальные свойства, необходимые для подшипниковых материалов, требуют целенаправленного легирования несколькими элементами, включая легкоплавкие металлы (в частности, олово, свинец и висмут). Принцип работы подшипников на основе таких сплавов заключается в том, что при неблагоприятных режимах трения на поверхности вала образуется защитная наноразмерная плёнка, которая создаётся за счёт переноса мягкой фазы (легкоплавкие элементы) из твердого сплава вкладыша подшипника. Для решения поставленной задачи необходимо создание материалов на основе многокомпонентных систем, поиск которых ведётся с использованием расчетных (построение фазовых диаграмм) и экспериментальных методов.

В настоящей работе была исследована серия из многокомпонентных сплавов системы Al-Si-Cu-Sn-Pb-Bi, которые были подвергнуты различным режимам термообработки. Применялся комплексный метод изучения антифрикционных свойств - использовались машины трения UMT-3, T-05 и UMT-2, которые взаимно дополняли друг друга. Для контроля состояния поверхности

использовался комбинированный метод микроскопии, состоящий в последовательном применении оптической, электронной (с элементарным анализом) и зондовой микроскопии.

Проведенное сравнение поверхности исходных образцов (после отливки) и после различных типов термообработки показало, что отжиг при температуре 400 °С (с медленным охлаждением) незначительно влияет на характер поверхности. Напротив, нагрев при более высокой температуре (500 °С) сильнее изменяет структуру. Основные изменения связаны с процессами коагуляции и сфероидзации фазовых составляющих. Исследование контактной поверхности после трибологических испытаний показало, что в процессе трения происходит массоперенос химических элементов, который приводит к образованию наноразмерной плёнки вторичных структур. Эта плёнка при малых толщинах играет защитную роль, а при увеличении толщины и развитии макрорельефа приводит к образованию задира.

*Работа проведена при поддержке Гранта РНФ №14-19-01033.*

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СВЕРХТВЁРДЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ Ti-Cr-Ni-Mo-N**

Черногор А.В.

НИТУ «МИСЦС», Москва

[av\\_chernogor@live.com](mailto:av_chernogor@live.com)

Нанесение тонкоплёночных покрытий на поверхность рабочих изделий занимает одну из ведущих ролей в повышении надёжности и сроков службы режущего инструмента. К таким покрытиям выдвигаются требования высокой износостойкости и жаростойкости, что чаще всего добиваются путём синтеза нитридов переходных металлов методами PVD. Увеличить износостойкость данных покрытий можно путём повышения их твёрдости. Однако многие системы покрытий не сохраняют своих физико-механических свойств в процессе нагрева до высоких температур.

В данной работе исследовались многокомпонентные нанокристаллические покрытия на основе Ti-Cr-N с введением никеля и молибдена. Согласно результатам фазового анализа, проведённого методами РФА и РФС, Cr и Ti в покрытиях находятся в виде нитридных фаз CrN и TiN. Твёрдость Ti-Cr-N составляет 42 ГПа. Введение в систему 0,1 % Ni приводит к росту твёрдости до 55 ГПа. Однако износ данных покрытий при температуре 600 °С в три раза выше, чем у покрытия серии Ti-Cr-Ni-Mo-N с твёрдостью 32 ГПа. Это объясняется тем, что для Ti-Cr-N и Ti-Cr-Ni-N покрытий сверхтвёрдость вызвана высокими

сжимающими макронапряжениями -6,7 и -9,7 ГПа соответственно, которые после нагрева при 600 °С падают до 0,1 ГПа. В то время, как 2,5 % Ni в серии Ti-Cr-Ni-Mo-N находятся в покрытии в металлическом состоянии. В результате внутренние напряжения релаксируют на пластичном никеле, а уровень макронапряжений приготовленных покрытий соответствует 0,1 ГПа.

При нагреве покрытий серии Ti-Cr-N и Ti-Cr-Ni-N до 600 °С происходит рост нитридных зёрен, о чём свидетельствуют появление на дифрактограммах характерных пиков для данных соединений (рис. 1). Однако при последующем отжиге при 700 °С происходит взаимное растворение нитридов титана и хрома с образованием твёрдого раствора замещения (Cr, Ti) N. Для покрытий серии Ti-Cr-Ni-Mo-N уже после первого отжига при 600 °С происходит растворение нитрида титана в нитриде хрома. MoN при отжиге сохраняет свою структуру и не растворяется в CrN, препятствуя дальнейшему росту зёрен в покрытии.

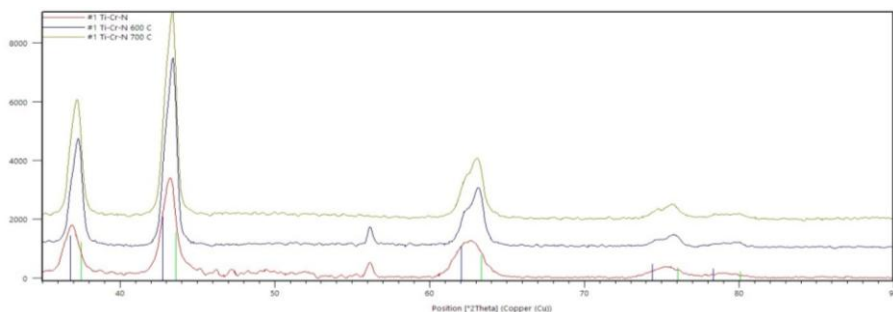


Рисунок 1 - Дифрактограмма образцов серии Ti-Cr-N до и после отжига при температурах 600 °С и 700 °С

Автор выражает благодарность своему научному руководителю профессору, доктору технических наук Блинкову Игорю Викторовичу за помощь в проведении работы.

## ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЁНОК НИТРИДА НИОБИЯ

Лубенченко А.В.<sup>1</sup>, Батраков А.А.<sup>1</sup>, Паволоцкий А.Б.<sup>2</sup>, Краузе С.<sup>2</sup>,  
Иванов Д.А.<sup>1</sup>, Шуркаева И.В.<sup>1</sup>, Лубенченко О.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский университет «МЭИ», Москва

<sup>2</sup>Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden

LubenchenkoAV@mpei.ru

Интерес к тонким плёнкам ниобия и его соединений вызван их сверхпроводящими свойствами, которые находят применение в приборах криогенной электроники. Например, плёнки нитрида ниобия толщиной 5 нм являются основой однофотонного детектора, работающего при гелиевых температурах. В результате окисления пленок ниобия или его соединений (первоначально однородных) образуются многослойные и многофазные плёнки. Функциональные свойства наноразмерных пленок соединений ниобия, как сверхпроводника, ухудшаются при увеличении толщины оксидных слоёв ниобия на поверхности плёнок. Исследованию оксидных плёнок ниобия посвящено достаточно большое количество работ. Однако отсутствуют работы, посвященные анализу послойного фазового состава окисленных наноразмерных плёнок соединений ниобия. В работе [1] было показано, что если нанести защитный слой Ta на пленку NbN, то данные пленки являются однородными и однофазными. Если защитный слой отсутствует, то при выгрузке из вакуумной камеры происходит окисление наноразмерных плёнок NbN.

В работе представлен послойный фазовый анализ окисленных наноразмерных пленок нитрида ниобия на кремниевой подложке методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Послойный анализ на основе интерпретации фотоэлектронных спектров от многослойных многокомпонентных тонких плёнок является сложной обратной задачей со многими заранее неизвестными параметрами. Для корректного решения этой задачи в данной работе предлагаются новые методы и подходы, разработанные авторами: 1) метод вычитания фона с учётом различия потерь энергии на поверхности и в объёме; 2) использование постоянных во всём диапазоне фотоэлектронного спектра параметров для расчёта фона и профиля линий; 3) использования параметров профилей линий, определяемых из спектров Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy для чистых однородных мишеней; 4) расчётные формулы для определения собственной ширины пиков фотоэлектронов от химически связанных элементов; 5) совместная интерпретация различных линий одного элемента с использованием одной и той же модели; 6) расчёт толщин слоёв и их химический и фазовый состав в многослойной модели мишени, учитывающий результат разложения

различных линий. Метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии реализован на модуле электронно-ионной спектроскопии на базе платформы Нанофаб 25 (НТ-МДТ).

В работе представлено исследование плёнок нитрида ниобия на кремниевой подложке, полученных методом магнетронного напыления. Толщина напылённых пленок нитрида ниобия варьировалась от 5 до 100 нм. Проведённый послойный химический и фазовый анализ пленок NbN без защитного слоя показал, что при окислении пленки NbN происходит образование следующей структуры: 1) сверху нитридной плёнки образуется многослойный многофазный оксидный слой ниобия суммарной толщиной порядка 2 нм (толщины и фазовый состав слоёв зависят от времени окисления и толщины слоя NbN); 2) под оксидным слоем образуется слой нитрида ниобия другой фазы  $\text{NbN}_x$  толщиной примерно 1 нм и средним значением  $x \approx 1,2$  (толщина слоя и значение  $x$  зависят от начальной толщины слоя NbN); 3) далее однородный однофазный слой NbN.

1. Krause S. et al. Ambient Temperature Growth of Mono-and Polycrystalline NbN Nanofilms and Their Surface and Composition Analysis //IEEE Transactions on Applied Superconductivity. – 2016. – Т. 26. – №. 3. – С. 1-5.

## **ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ОРГАНОГЕЛЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ**

Абдульменова Е.В.

*Томский политехнический университет, Томск*  
*eva5@tpu.ru*

Изделия из металлов, представляющие историческую и культурную ценность, на своей поверхности имеют окисленный слой, зачастую сложного минерального состава. Поиск методов очистки и создания декоративного покрытия на таких изделиях, с учетом сохранения всех фрагментов, является актуальной задачей. В нашей работе мы предлагаем использовать для этих целей полимерный гель на основе смеси полиметилметакрилата, полиметакриловой кислоты и полиэтиленгликоля с добавлением наночастиц золота. Ранее эти материалы были использованы для очистки поверхности металлов [1]. Основная функция компонентов геля – медленная щадящая очистка поверхности металла. Ввод в систему частиц золота, являющихся катодом по отношению к меди, приводит к формированию системы микрогальванических элементов. В этом случае процесс окисления будет проходить быстрее, а продукты окисления, не успевая диффундировать в гель, будут оставаться на поверхности, формируя патину.



В работе использовали модельные образцы меди, которые были выдержаны в морской воде (Черное море [2]) и почве (Почвенный покров Томской области [3]) в течение 4 месяцев. Рентгенофазовый анализ показал, что после воздействия морской среды и почвы на поверхности меди образуется преимущественно оксид одновалентной меди, другие фазы находятся в аморфном состоянии. Модельные образцы с искусственно окисленной поверхностью обрабатывали раствором геля и, после высыхания, образовавшуюся пленку удаляли с поверхности. Для оценки превращений происходящих на границе раздела получали оптические изображения медных образцов до и после реставрации и их коррозионную устойчивость. Для оценки коррозионной устойчивости были проанализированы поляризационные кривые медных электродов (электроды также были подвержены искусственному окислению) после суточной выдержки в растворах 0,1 М KCl, HCl и NaOH.

Согласно значениям потенциалов и токов коррозии рассчитанным из поляризационных диаграмм, поверхность меди становится более коррозионно устойчивой после реставрации. В частности ток коррозии образцов выдержанных в морской воде в два раза превышает таковое значение тока для образца после реставрации полимерным гелем. Образцы, искусственно окисленные в почве, имеют соизмеримые значения токов коррозии до и после реставрации.

Так как с помощью данных рентгенофазового анализа не обнаружено существенных отличий в составе поверхностей различных объектов, основные выводы о причинах устойчивости покрытий делали на основе оптических изображений меди. Во-первых, покрытие, образующееся после воздействия геля, более тонкое, чем то, которое формируется в модельных средах. Это обуславливает меньшую дефектность патины и, как следствие, ее большую устойчивость. Во-вторых, очевидно, что часть наночастиц золота остается на меди и встраивается в поверхностный слой, об этом свидетельствует цвет получающихся после воздействия гелем покрытий: красно-фиолетовый с коричневыми вкраплениями.

### **Литература**

1. Лямина Г. В., Камчатная О. В., Акимова О. Л., Фирхова Е. Б., Вайтулевич Е. А., Мокроусов Г. М. Полимерный гель-электролит, как среда для очистки, восстановления и травления поверхностей металлов. // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.24. – №2. – С.51 – 57.
2. Морская среда чёрного моря [Электронный ресурс] – режим доступа: <http://www.anapacity.com/chernoe-more/voda-v-chernom-more.html> - свободный
3. Л.В. Жорняк. Эколого-геохимическая оценка территории г. Томска по данным изучения почв. – ГОУ ВПО «Томский политехнический университет». – Томск. – 2009. – с. 22

## **МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ** **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

### **ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ ПЕРОВСКИТОВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ**

Малюков С.П., Саенко А.В., Бондарчук Д.А., Бесполудин В.В.  
*Южный федеральный университет, Институт нанотехнологий,  
электроники и приборостроения, Ростов-на-Дону*  
[gentschugnaja@rambler.ru](mailto:gentschugnaja@rambler.ru)

В настоящее время наиболее широко исследуемыми солнечными элементами являются перовскитовые солнечные элементы с планарной и пористой структурой, поскольку они обладают высокими фотоэлектрическими параметрами, в частности коэффициент полезного действия (КПД) достигает 15-20 %, а их технология изготовления не требует энергоемких и сложных технологических процессов.

Данная работа посвящена проблеме исследования и разработки перовскитовых солнечных элементов с планарной р-і-п структурой с целью оптимизации конструкции и увеличения коэффициента полезного действия (КПД). Для этого проведено численное диффузионно-дрейфовое моделирование процессов переноса и накопления носителей заряда в планарной гетероструктуре полупроводник р-типа (Spіго-ОМетАD, 200 нм) / перовскит ( $\text{CH}_3\text{CN}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ , 300 нм) / полупроводник n-типа ( $\text{TiO}_2$ , 50 нм). В основу моделирования гетероструктуры положена стационарная физико-топологической модель, базирующаяся на диффузионно-дрейфовой системе уравнений полупроводника и позволяющая моделировать солнечные элементы с различными электрофизическими и конструктивно-технологическими параметрами. Реализация физико-топологической модели гетероструктуры солнечного элемента осуществлялась численно на основе метода конечных разностей с помощью программного комплекса MATLAB. Моделирование проводилось для одномерной координатной сетки в предположении равномерного освещения гетероструктуры солнечного элемента спектром солнечного излучения AM1,5 со стороны слоя  $\text{TiO}_2$ .

В результате получены энергетические зонные диаграммы, распределения концентраций носителей заряда и напряженности электрического поля в гетероструктуре в режимах короткого замыкания и холостого хода, а также построены вольт-амперная и вольт-ваттная характеристики (рис. 1).

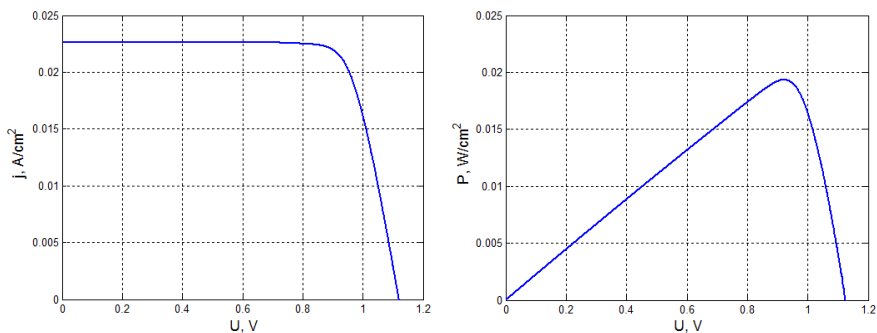


Рис. 1. Теоретические вольт-амперная и вольт-ваттная характеристики перовскитового солнечного элемента

Таким образом, при моделировании гетероструктуры солнечного элемента с планарной структурой получены значения плотности тока короткого замыкания, напряжения холостого хода и КПД соответствующие экспериментальным значениям, показывающие, что предложенная численная модель является полностью адекватной, а используемые входные параметры находятся в хорошем соответствии с параметрами реальных устройств. Модель гетероструктуры может использоваться для оптимизации конструкции и увеличения КПД солнечных элементов, в том числе поиска наилучшей комбинации материалов и параметров планарной p-i-n структуры.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-38-00204 мол\_а.*

## ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Воронин О.С.<sup>1</sup>, Напольский К.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва  
nevoronin@gmail.com

Пористые пленки анодного оксида алюминия (АОА) – яркий пример наноструктурированных материалов, широко используемых в различных областях науки и техники. В частности, создание фотонных кристаллов на основе анодного оксида алюминия перспективно в связи с возможностью воспроизводимого получения светоотражающих покрытий без применения дорогостоящих методик. Стоит отметить, что

оптическими свойствами фотонных кристаллов, в частности положением фотонной запрещенной зоны, удастся легко управлять с помощью варьирования условий электрохимической обработки.

Целью данной работы является разработка метода формирования гетероструктур на основе фотонных кристаллов АОА с ярко выраженной фотонной запрещенной зоной в видимой области спектра, а также изучение их оптических свойств.

На предварительной стадии подложки высокочистого алюминия (99,99 %, толщина 100 мкм) подвергали электрохимической полировке. Фотонные кристаллы были получены методом анодного окисления алюминия, периодически изменяя плотность тока. В качестве электролита использовали водный 1 М раствор  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кроме фотонных кристаллов с постоянным периодом структуры были получены гетероструктуры, состоящие из периодически повторяющихся блоков, каждый из которых содержит отражающие слои различной толщины. Каждый блок – это тонкий индивидуальный фотонный кристалл, который характеризуется собственным положением фотонной запрещенной зоны.

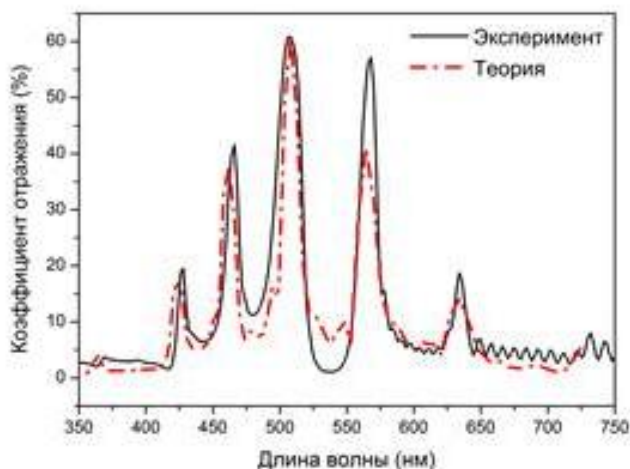


Рис. 1. Спектр зеркального отражения гетероструктуры на основе АОА.

На спектрах зеркального отражения от гетероструктур из анодного оксида алюминия, присутствует более двух полос отражения (рис. 1). Это значит, что синтезированные образцы не являются просто «механической смесью» двух фотонных кристаллов с постоянными периодами структуры. Экспериментально показано, что количество и положение полос в спектре отражения зависит не только от толщины слоев оксидной

пленки, формирующих различные блоки, но и от количества слоев в блоке и последовательности их чередования.

Для того чтобы выявить связь между строением модулированного фотонного кристалла и его оптическими свойствами было проведено моделирование дифракционных картин от гетероструктур. Показано точное совпадение полученных при помощи быстрого преобразования Фурье (FFT) теоретических спектров с экспериментальными. Данный факт подтверждает возможность направленного создания гетероструктур на основе пленок анодного оксида алюминия с требуемым оптическим спектром.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации (грант МК-7348.2015.8) и РФФИ (грант № 14-08-00838).*

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КАДМИЯ И НИКЕЛЯ**

Воропай А.А., Иванова Н.В., Захаров Ю.А.

*Институт углехимии и химического материаловедения Федерального  
исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, Кемерово  
Кемеровский государственный университет, Кемерово  
Aelita.91@mail.ru*

Получение наноразмерных материалов и изучение их свойств перспективная и быстроразвивающаяся область современного материаловедения. Особенно интересными являются исследования по электролитическому получению наноструктурированных биметаллических пленок и изучение особенностей процессов их анодного окисления. Электрохимический синтез дает ряд преимуществ по сравнению с другими методами получения тонкопленочных объектов, а именно: простоту реализации, экономичность, гибкое управление параметрами процессов. Метод дает возможность регулировать свойства объектов, такие как морфология, толщина пленки, варьируя потенциал электролиза, состав фоновой электролита и материал подложки для осаждения. В то же время работы по использованию данного метода для синтеза и анализа наноразмерных пленок носят единичный характер, в особенности для системы на основе никеля и кадмия, что делает исследования в данной области очень актуальными. Система никель-кадмий согласно фазовой диаграмме характеризуется образованием интерметаллических соединений (ИМС), которые являются интересным

объектами для анализа, а процессы их формирования в наноразмерных объектах требуют детального изучения.

Исследование процессов восстановления и окисления пленочных структур проводили методом вольтамперометрии в трехэлектродной ячейке с использованием потенциостата Р20Х8. Электроосаждение металлов и их бинарных осадков осуществлялось на предельном токе диффузии ионов металлов ( $-1,6$  В), материалом для электроосаждения служил стеклоуглеродный электрод, измерения проводились относительно хлоридсеребряного двухключевого электрода, внешний контур которого заполнен раствором сульфата натрия. Синтез тонкопленочных структур Ni, Cd, Ni-Cd осуществлялся из раствора их солей ( $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CdSO}_4$ ), с использованием в качестве фонового электролита  $0,1\text{M}$  раствора сульфата натрия.

Показано, что в данных условиях окисление кадмия происходит одностадийно в интервале потенциалов  $-750$  до  $-430$  мВ с вершиной пика при потенциале  $-457$  В. Окисление никеля, сопровождается появлением широкого пика из двух явных составляющих с вершинами в  $-80$  и  $+45$  мВ. Изучено влияние показателей электроосаждения на параметры индивидуальных пиков металлов, а именно времени накопления, начального потенциала, скорости развертки.

Для изучения процессов анодного окисления двойной системы на основе никеля и кадмия, были получены методом катодной кристаллизации бинарные осадки с различным соотношением компонентов, с содержанием 100, 80, 60, 40, 20, 0 процентов по кадмию. По полученным циклическим вольтамперограммам системы Ni-Cd видно, что при электрокристаллизации бинарного осадка происходит формирование четырех фаз, количество которых изменяется в зависимости от соотношения кадмия и никеля. Предположительно, образующиеся пики соответствуют процессам окисления индивидуального никеля и кадмия, а также фазы твердого раствора никель кадмий и ИМС  $\text{Cd}_5\text{Ni}$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-00829 мол\_а*

**ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УПОРЯДОЧЕННОЙ  
СТРУКТУРЫ КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФОЛЬГИ ТВЁРДОГО  
РАСТВОРА Pd-Cu В СРЕДЕ ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА**

Донцов А.И., Максименко А.А.

*Воронежский государственный университет, Воронеж  
dontalex@mail.ru*

Твёрдые растворы системы Pd-Cu относятся к группе сплавов, рекомендуемых для изготовления селективных мембран глубокой очистки водорода [1, 2]. В этом аспекте представляемая диаграммой состояния [3] возможность упорядочения твёрдого раствора с образованием  $\beta$ -фазы (кристаллическая решетка типа CsCl) представляет особый интерес, поскольку энергия активации диффузии водорода в упорядоченном сплаве Pd-Cu (0,035 эВ) почти на порядок величины меньше, чем в неупорядоченном твёрдом растворе (0,325 эВ) и в Pd (0,23 эВ) [4].

В данной работе исследованы структурные превращения в процессе нагревание – охлаждение тонкой (~4 мкм) фольги сплава Pd-Cu, полученной методом магнетронного распыления мишени состава, соответствующего максимальной температуре (871K) существования упорядоченной структуры ( $\beta$ -фаза, решетка типа CsCl). Циклы нагревание – охлаждение проводили в вакууме ( $10^{-1}$ Па) или в среде водорода ( $10^5$ Па). Исходная фольга имела упорядоченную структуру ( $\beta$ -фаза), градиентную зеренную субструктуру и преобладающую текстуру  $\langle 112 \rangle$ .

В цикле нагревание – охлаждение в вакууме разупорядочение ( $\beta \rightarrow \alpha$  превращение) происходит в пределах 773 – 873 K, т.е. в границах диаграммы равновесного состояния данной системы. При этом происходит собирательная рекристаллизация, устраняющая градиентность зеренной субструктуры, и проявляется текстура  $\langle 110 \rangle$   $\beta$ -фазы. В последующем цикле нагревание – охлаждение в среде водорода область существования однофазной ( $\beta$ -фаза) структуры увеличивалась почти на 200K, а при 1123 K интенсивность отражений 111 $\alpha$  составляла около 60% интенсивности 110 $\beta$ .

Таким образом, установлено, что при отжиге в среде водорода сплава Pd-Cu расширяется область температуры существования упорядоченной структуры с решеткой типа CsCl.

*Автор благодарит своего научного руководителя академика РАН  
Иевлева В.М.*

*Работа выполнена в рамках государственного задания ВУЗам Минобрнауки России в сфере научной деятельности на 2014 – 2016 годы (проект №848).*

### **Список литературы**

1. Бурханов Г.С., Горина Н.Б., Кольчугина Н.Б., Рошан Н.Р. // Российский химический журнал. - 2006. Т. 50, с. 36-40.
2. Словецкий Д.И., Чистов Е.М., Рошан Н.Р. // Альтернативная энергетика и экология. – 2004. - №. – С. 43-46.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т.2/Под общей редакцией Н.П.Лякишева – М.: Машиностроение, 1997. – 1024 с.
4. Водород в металлах. Под ред. Г. Алефельда, и М. Фелькля, пер.с англ. под ред. Ю.М. Кагана, Т.1. - М.: Мир. - 1981. - 475 с.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ ПОКРЫТИЙ TaC**

Ерёмин С.А.

НИТУ «МИСиС», Москва

serega21\_93@mail.ru

В работе проводили осаждения покрытий карбида тантала методом химического осаждения из газовой фазы, на углерод-углеродный композиционный материал.

На сегодняшний день большой интерес представляют углерод-углеродные материалы в аэрокосмической области, так как они сочетают в себе легкость, высокую механическую прочность, а так же высокую теплопроводность. Но у УУКМ есть существенный недостаток, скорость окисления их значительна при температуре выше 400 °С. Для того чтобы применять такие материалы при более высоких температурах необходимо наносить защитные покрытия.

Целью работы является создание барьерного слоя на поверхности УУКМ, для препятствия диффузии кислорода к поверхности подложки в условиях эксплуатации 2100 °С в течение 20 секунд.

Синтез карбида тантала проводили в температурном интервале 900 – 1050 °С. В качестве исходных веществ выступают хлорид тантала V (TaCl<sub>5</sub>) и метан (CH<sub>4</sub>). В ходе процесса осаждения покрытия, происходит испарение хлорид тантал V транспортировка и смешивание паров с метаном. Аргон выступает в качестве транспортного газа.

При осаждения покрытия при 900 °С, толщина слоя составляет не более 2-3 мкм, структура покрытия представляет собой частицы



округлой формы средний размер которых 500 нм, очевидно, такое покрытие не может обеспечить достаточную защиту от окисления.

При температурах эксперимента 950 и 1000 °С, было обнаружено, что происходит не только образование барьерного слоя на УУКМ, но так же идёт пропитка самого композиционного материала карбидом тантала. На микрофотографии выполненных с помощью сканирующего электронного микроскопа видно, как поровое пространство между углеродными волокнами занимает карбид тантала. Элементный анализ показал, что при 950 °С, глубина пропитки составляет около 200 мкм, а при температуре 1000 °С глубина пропитки составила 400 мкм.

Пропитка карбидом тантала объясняется тем, что хлорид тантала V может понижать свою степень окисления, при взаимодействии с метаном до хлорида тантала II. Хлорид тантала II плавится 937 °С, расплавленный хлорид за счет капиллярных сил втягивается в пористую подложку, затем взаимодействуя с метаном происходит реакция образования карбида тантала.

При температуре 1050 °С толщина получаемого барьерного слоя составила 25 мкм, но пропитки УУКМ не наблюдается. Покрытие является монолитным, без трещин, равномерно распределённым по всей поверхности. Поверхность покрытия является достаточно развитой, поверхность представляет собой скопление «звёздочек», что указывает на эпитаксиальный рост покрытия.

Таким образом, можно сделать вывод, что температура значительно влияет на скорость процесса роста покрытия, на возможность или полное отсутствие процесса пропитки. Очевидно, что при температуре более 1000 °С происходит переход реакции в область газофазных реакций, что приводит к снижению толщины образуемого покрытия при одинаковом времени процесса.

*Научный руководитель – канд. техн. наук, доцент Аникин В. Н.*

## **КРАШЕНИЕ ПАРААРАМИДНОЙ ТКАНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Зеленкова Т.Н., Меленчук Е.В., Козлова О.В.

*Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Иваново, ovk-56@mail.ru*

Цель работы - создание технологии колорирования параарамидных тканей пигментами с сохранением ценных эксплуатационных характеристик - негорючести, повышенной прочности и износостойчивости.

Оценена эффективность использования в качестве полимеров-модификаторов отечественных уретановых полимеров (производства ЗАО «Макромер») при колорировании параарамид. Использовались полиуретановые дисперсии, отличающиеся по типу изоцианата, степени дисперсности препаратов от 0,1 мкм до 30 нм и свойствам пленок из этих полимеров.

При крашении текстиля пигментом черным отмечены значительные изменения интенсивности окраски в зависимости от природы полимера - модификатора. По сравнению с образцами, окрашенными в присутствии импортного полимера Биндера-83 (фирмы Клариант), интенсивность окраски для некоторых полимеров увеличивается в 1,5-2 раза и максимальный положительный эффект крашения достигается при использовании полиуретана С-391 – дисперсии уретанового полимера с размером частиц менее 30 нанометров – выгодно улучшающего колористические свойства окрашиваемой ткани: ровноту распределения пигмента на поверхности ткани и интенсивность получаемых окрасок.

Показано, что повысить устойчивость окрасок к мокрым обработкам (стиркам при 60<sup>0</sup>С) возможно при использовании в красильной композиции отвердителя – лапроксида 603 в количестве 2% от массы дисперсии полимера С-391. Последний склонен при температурах фиксации (140-160<sup>0</sup>С) образовывать внутрполимерные «сшивки» с лапроксидом, т.е образуются пространственно-сшитые структуры, повышающие водостойкость полимеров. Кроме того положительно влияющей на качественные показатели окрасок добавкой в красильный состав является минеральный наполнитель – каолин слоистой структуры, введение которого значительно улучшает ровноту и интенсивность получаемых окрасок. Выверенные оптимальные соотношения компонентов в красильном составе позволяют получить качественные глубокие интенсивные окраски с хорошей устойчивостью их к мокрым обработкам.

Подобраны технологические условия проведения процесса крашения: методы нанесения пигментно-полимерной композиции на ткань, температурно-временные и концентрационные параметры процессов. Показано, что метод ракельного нанесения загущенного пигментно-полимерного состава на поверхность ткани способствует более рациональному и эффективному проведению процесса.

При получении на параарамидных тканях дополнительного эффекта водоотталкивания (водоупорности) в композицию необходимо вводить гидрофобизаторы и фторорганические препараты типа Repellan HYN и Repellan KFC.

## КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕНИЯ В НАНОКОНТАКТАХ

Заводинский В.Г., Каминский О.И.

Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск  
vzavod@mail.ru, kamin\_div0@mail.ru

Исследование процессов трения в наносистемах в последние годы становится все более актуальной задачей как для экспериментаторов, так и для теоретиков. Это обусловлено тремя основными причинами. Во-первых, в этих исследованиях заинтересованы инженеры, развивающие самые различные направления нанотехнологий, в которых проявляются механические взаимодействия между наночастицами и другими наномасштабными объектами. Во-вторых, все больших успехов добиваются наномеханика и электронаномеханика. И в-третьих — понимание физики и химии процессов трения на атомном уровне, ставшее возможным благодаря появлению мощных и тонких методов исследования, позволяет пролить свет на многие вопросы, накопившиеся за века и даже тысячелетия практической деятельности человечества.

В проведенной работе мы останавливаем свое внимание на изучении трения покоя в вакууме, поскольку этот случай наиболее подходит для квантово-механического моделирования и в то же время позволяет рассмотреть процессы, близкие к реальным экспериментам, проводимым с помощью СТМ. С помощью программного пакета FHI96md, основанного на теории функционала электронной плотности и методе псевдопотенциала, исследован процесс трения покоя в нано парах Al-Al, W-W и Al-W (где первый элемент- пластина, второй– стержень) изображенных на рисунке 1, в присутствии внешнего давления.

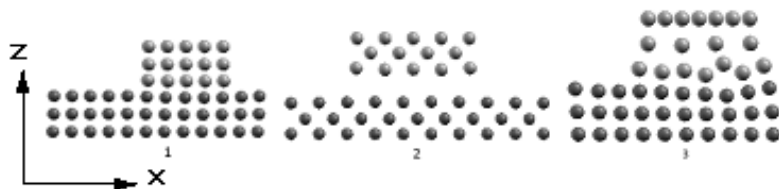


Рис.1. Стартовая конфигурация исследованных наносистем: 1) Al-Al, 2) W-W, 3) Al-W.

Проведенное исследование позволило сделать следующие выводы:

1. В процессе трения происходит существенное разрушение стержня, пластина только деформируется, в случае W-W деформация пластины-минимальна.

2. С увеличением давления коэффициент трения в системе Al-Al уменьшается. В системах Al-W, W-W коэффициент трения увеличивается, что связано с отрывом верхних слоев стержня и переходом трения покоя в трение скольжения.

3. Изменение коэффициентов трения в большей степени зависит от материала стержня, в случае Al коэффициент уменьшается с увеличением давления, в случае W- увеличивается.

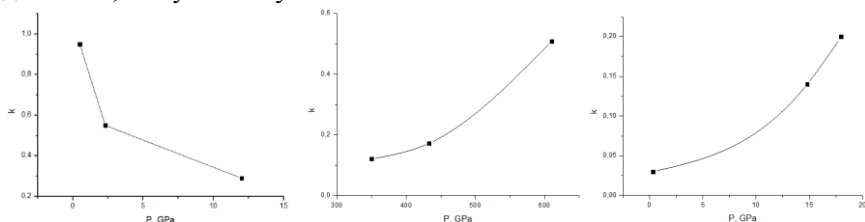


Рис. 2. Зависимости вычисленных коэффициентов трения от давления в системах Al-Al(1), W-W(2), Al-W(3).

## ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНЕТРОНА ПРИ РЕАКТИВНОМ РАСПЫЛЕНИИ ГОРЯЧЕЙ ТИТАНОВОЙ МИШЕНИ

Карзин В.В., Смирнов В.В., Морозова А.А.

*Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет  
«ЛЭТИ», Санкт-Петербург  
karzin.ru@gmail.com*

Пленки нитрида титана находят широкое применение в разных приборах и устройствах, например, в качестве диффузионных барьеров и токопроводящих слоев [1]. Для их изготовления часто применяют метод реактивного магнетронного распыления. В последнее время, многие исследователи изучают магнетронные распылительные системы с горячей мишенью. В отличие от классического магнетрона с активно охлаждаемым катодом в таких системах мишень теплоизолирована от холодного основания с помощью вакуумного зазора и разогревается до температуры плавления [2],[3]. При этом скорость роста плёнок значительно повышается из-за появления потока испарённых атомов, который складывается с физически распыленным веществом [4].

Важным параметром магнетронной распылительной системы при распылении металлической мишени в среде реактивного газа является её вольт-амперная характеристика (ВАХ). В данной работе исследуются ВАХ разряда магнетрона с холодной и горячей мишенями из титана в смеси аргона и азота. В обоих случаях ВАХ имели характерные участки, соответствующие металлическому и нитриднему режимам работы мишени магнетрона.

При малых плотностях тока (до  $30 \text{ мА/см}^2$ ) ВАХ обеих мишеней идентичны. В отличие от холодной мишени увеличение плотности тока при горячей мишени приводит к её разогреву до температуры более  $600^\circ\text{C}$ , при этом наблюдается резкое повышение напряжения разряда (в  $\sim 1.2 - 1.3$  раза). При переходе мишени в металлический режим оно уменьшается в  $\sim 1.3 - 1.4$  раза. Наибольшая плотность тока разряда, не вызывающая плавление мишени, не превышает  $80 \text{ мА/см}^2$ . При увеличении расхода азота точка перехода из нитридного режима в металлический сдвигалась в сторону больших плотностей тока разряда. Кроме этого в ВАХ наблюдался гистерезис, ширина которого пропорциональна расходу азота. Для магнетрона с горячей мишенью переход из одного режима в другой и обратно происходит более плавно.

Изучение ВАХ разряда магнетрона с горячей и холодной титановыми мишенями помогает определить технологические параметры процесса осаждения нитрида титана. В случае правильного подбора этих параметров режим горячей мишени может стать инструментом осаждения качественных покрытий с заданным составом при хорошей адгезии к подложке.

*Исследование проводится при поддержке РФФИ (грант 15-19-00076).*

1. Hopwood J. // Phys. Plasmas. 1998. V. 5. P. 1624–1631.
2. Laurikaitis M., Cyviene J., Dudonis J. // Vacuum. 2005. V. 78. P. 395–399.
3. A. Caillard, M. El'Mokh, Semmar N. [et al.] // IEEE transactions on plasma science. 2014. V.42. P. 1–2.
4. Steenbeck K. // Thin Solid Films. 1985. V. 123. P. 239–244.

## **ЛАЗЕРНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ И СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ТИТАНА VT1-0 ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ**

Вейко В.П.<sup>1</sup>, Карлагина Ю.Ю.<sup>1</sup>, Колобов Ю.Р.<sup>2</sup>, Манохин С.С.<sup>2</sup>,  
Одинцова Г.В.<sup>1</sup>, Романов В.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет  
информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, Белгород

[jujukarlagina@corp.ifmo.ru](mailto:jujukarlagina@corp.ifmo.ru)

Значительная часть медицинских имплантов изготавливается из титана и его сплавов. Тем не менее, вопрос их приживаемости по-прежнему остается открытым. При всей сложности этой проблемы установлено, что существенное влияние на биосовместимость титановых имплантов оказывают два фактора: геометрическая структура поверхности и химический состав импланта. Новые возможности управления морфологией поверхности и ее структурно-фазовым составом

открываются при использовании лазерного излучения. Такое воздействие позволяет одновременно создавать как микро- и наноразмерные структуры на поверхности импланта, так и направленно менять ее состав.

В настоящей работе определены режимы воздействия импульсным лазерным излучением наносекундной длительности для одновременного формирования как микро-, так и наноструктур на поверхности титана VT1-0. Исследованы топографические особенности полученных структур. Определены закономерности их влияния на поверхностные характеристики: смачиваемость, коэффициент трения и износостойкость. Современными аналитическими методами электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа выявлены особенности микроструктуры и фазового состава модифицированной волоконным иттербиевым лазером поверхности. Полученные методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) снимки структурированной поверхности титана приведены на рисунке.

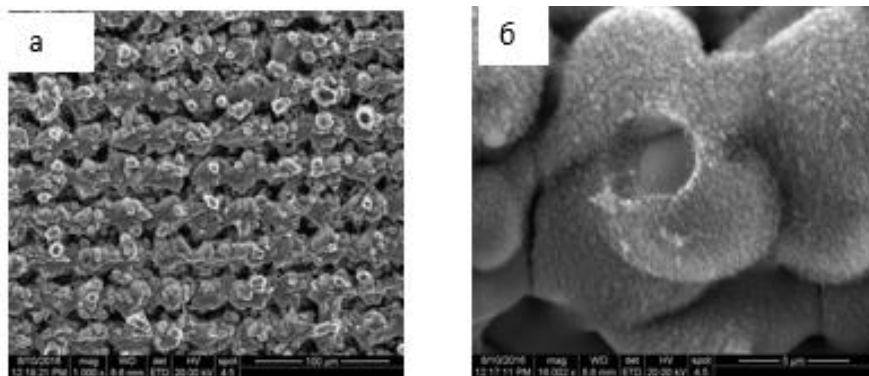


Рисунок. Изображение поверхности титана VT1-0 после лазерной обработки. РЭМ

Методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии показано, что при лазерном воздействии на поверхности титана происходит фазовое превращение с образованием слоистых оксидных структур (формируемый композит имеет четырехслойную структуру). Дифракционными методами и анализом Фурье преобразования изображений атомарного разрешения установлено, что модифицированный слой состоит из следующих оксидных фаз:  $\text{TiO}_2$  (рутил и анатаз),  $\text{Ti}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}$ . Верхний оксидный слой состоит преимущественно из рутила и небольшого количества анатаза. Этот слой имеет столбчатую структуру с размерами пор порядка 100-150 нм, толщина слоя порядка 1,5мкм. Вероятной причиной образования

столбчатой морфологии и пористости поверхностного оксидного слоя является процесс осаждения окисленных продуктов на подложку (модифицированную поверхность титана) из-за лазерной абляции. Кроме этого, приповерхностный слой имеет тонкую оболочку, состоящую из оксида  $Ti_2O_3$  (толщиной порядка 70 нм) частично обогащенную азотом. Как известно, азот может способствовать улучшению трибологических свойств поверхности.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ: 16-32-50052/16 (в части исследования тонкой структуры на атомарном уровне), 16-32-50051/16 (в части анализа морфологии и топологии) и 16-32-50171/16 (в части исследования свойств поверхности после облучения).*

## ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНООСНО СЖАТЫХ МУЛЬТИГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Каспер Ю.В., Тучин А.В., Битюцкая Л.А.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

*a.tuchin@bk.ru, me144@phys.vsu.ru*

Исследование электронной структуры многослойных графеновых структур является современным этапом развития физики полупроводников. Сочетание высокой подвижности электронов и дырок, теплопроводности, термодинамической стабильности и жесткости определяют интерес ученых со всего мира к теоретическому и экспериментальному исследованию мультиграфена (МГ) [1]. Мультиграфен является слоистым материалом, однако в настоящее время не достаточно изучено влияние внешнего давления на его свойства и структуру. Целью настоящей работы является исследование влияния электрического поля на свойства и перестройку электронной структуры мультиграфена при одноосном сжатии внешним давлением 0-50 ГПа методом теории функционала электронной плотности (DFT) в приближении локальной спиновой плотности (LSDA) с использованием программного комплекса Gaussian09.

На основе численных расчетов определена зависимость усредненных межслоевых расстояний в МГ (1), максимальное отклонение составляет 0.01 Å при  $n=3$ .

$$\overline{r_{sh}} = \frac{c}{2} + k \left( \frac{2}{n^2} + \frac{1}{n} \right) + a \quad (1)$$

где  $c/2=3.35$  Å,  $k=0.16$  Å,  $a=0.1$  Å.

На основе исследования геометрических параметров МГ в интервале  $n=2-6$  установлено уменьшение межслоевого расстояния с 3.61 Å до 3.49 Å, что на 7.8% и 4.2% больше, чем в графите. В работе Yoo et al. [2] экспериментально методом просвечивающей микроскопии определил  $\overline{r_{sh}}=3.650\text{Å}$  для МГ, полученного механическим отщеплением от графитовой подложки. В работе Агринской Н.В. [3] усредненное межплоскостное расстояние восьмислойного МГ  $\overline{r_{sh}}=3.39\pm 0.02\text{Å}$ , что на 1.9-3.1% меньше рассчитанного по формуле (1) значения  $\overline{r_{sh}}=3.475\text{Å}$ .

По результатам исследования перераспределения электронной плотности граничных орбиталей сжатого мультиграфена предложена модель проводимости МГ, в соответствии с которым в МГ, подверженному одноосному сжатию, между слоями возникает дополнительное электростатическое взаимодействие. В результате сближения слоев орбитали деформируются, вероятность нахождения электронов на внешних границах слоев растет.

Обнаружено усиление полевой модуляции ширины запрещенной зоны в сжатом мультиграфене. Из полученных результатов следует, что в сжатом МГ полевые эффекты проявляются сильнее, например, в поле напряженностью 0.25 В/нм при давлении 50 ГПа полевое изменение ширины запрещенной зоны в 5 раз больше, чем при напряженности поля  $E=0.05\text{ В/нм}$ .

1. Liu Y., et al. // Nanoscale Research Letters. 2013. Т. 8. Р. 335
2. Yoo E.J., Kim J., Zhou H.-Sh. et al. // Nano Lett. 2008. Т. 8. Р. 8
3. Агринская Н.В. и др. // ФТП. 2013. Т.47. №2. С. 267-273

## ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК ZnO ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СОЛНЕЧНОЙ ЭНЕРГЕТИКЕ

Колесников Е.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А.

*МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва  
efimkolesnikov12@gmail.com*

Фотовольтаические устройства основанные на перовскитоподобных иодидных системах являются одним из многообещающих направлений в солнечной энергетике благодаря относительной дешевизне производства в сравнении с другими типами солнечных ячеек. Эффективность устройств на основе органо-неорганических перовскитоподобных иодидов, предложенных в качестве фотосенсибилизаторов для солнечной ячейки в 2009 году, составляла



3,8%. В течение семи лет эффективность устройств была увеличена более чем в 5 раз и достигла 22,1% в 2016.

Данная работа направлена на синтез и исследование физико-химических свойств плёнок ZnO, являющихся важным компонентом фотовольтаических систем и LED. Оксид цинка является возможным аналогом оксида титана, демонстрируя относительно высокую подвижность как электронов, так и дырок. Тонкие плёнки оксида цинка толщиной около 100 нм были получены методом спин-коатинга коллоидных растворов наночастиц ZnO с низкой полидисперсностью ( $10-20 \pm 3$  нм в диаметре) в различных диспергирующих средах. Изучена зависимость характеристического размера частиц от температуры и длительности проведения синтеза.

Микроморфология и фазовый состав полученных плёнок были изучены при помощи растровой электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, спектроскопии диффузного отражения. Основной проблемой, возникшей при формировании тонких плёнок ZnO, стало неполное покрытие поверхности ИТО за счет образования локальных утоньшений слоя при испарении растворителя. Для устранения этого недостатка в наносимую спин-коатингом дисперсию наночастиц ZnO были добавлены компоненты-связки из числа полиолов (терпинеол и др.). Это позволило получить более тонкий и сплошной слой оксида цинка, толщина полученных пленок составила порядка 100 нм на образцах площадью 2 x 2 см.

## **ФОРМИРОВАНИЕ 2D НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ТЕТРООКСИСИЛИЦИДА ТИТАНА**

Комар О.М., Ковалевский А.А., Строгова А.С.

*Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, Минск, Беларусь  
olga\_komar@tut.by*

В настоящее время одной из наиболее актуальных проблем фотокатализа является проблема поиска фотокаталитических систем на основе широкозонных полупроводников, активных под действием видимого света. Одним из перспективных направлений является использование дисилицида титана ( $\text{TiSi}_2$ ), как недорогого химически стойкого материала [1–2]. Однако до сих пор остается не ясным механизм разложения воды на дисилициде титана как фотокатализаторе при солнечной радиации. Нами предпринята попытка устранить этот пробел.

Каталитическое разложение воды на дисилициде титана, т.е., реакции расщепления связей с участием молекулы воды, необратимо в

том смысле, что образование этих связей на катализаторе не является результатом только фотокатализа. На первой стадии процесса разложения воды дисилицид титана играет роль фотокатализатора и обеспечивает образование малого количества водорода и такого количества кислорода, которое так необходимо для самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана по схеме [3]. В ходе этой фотокаталитической реакции оксидные самообразования титана и кремния, входящие в титаносилицидную группу, сначала переносятся на реакционный  $\text{TiSi}_2$ , а затем на молекулу воды. Фотокаталитическая реакция является лишь толчком к самоорганизации ансамблей тетраоксисилицида титана на поверхности дисилицида титана к основной каталитической реакции – второй стадии эффективного разложения воды. О чем свидетельствуют расчеты термодинамических параметров [3]. Они показывают, что на поверхности дисилицида титана возможна каталитическая реакция самоорганизации ансамблей нанокластеров тетраоксисилицида титана по схеме[3].

Анализируя полученные данные можно констатировать, что самоорганизация ансамблей  $\text{TiSiO}_4$  проходит через стадии образования оксидов титана и кремния на уроне всего лишь нескольких монослоев с последующим формированием ансамблей более сложного соединения  $\text{TiSiO}_4$ . Атомы элементов входящих в состав тетраоксисилицида титана расположены в нем в гексагональной структуре. Одна из причин, по которой тетраоксисилицид титана так активен, заключается в том, что все три элемента, образующие тетраоксисилицид титана, имеют разные размеры атомов и разную длину связей между собой. В результате, стороны шестиугольников, образованных этими атомами не равны, что обеспечивает тетраоксисилициду титана уникальность свойств.

Таким образом, процесс разложения воды на дисилицид титановом фотокатализаторе происходит в два этапа. На первом этапе происходит медленный процесс разложения воды до водорода и кислорода с подкислением титана и кремния в составе дисилицида титана образующимся кислородом с нарастанием каталитических областей в результате самоорганизации нанокластеров катализатора  $\text{TiSiO}_4$ .

### **Литература**

- [1] A.A. Kovalevskii.[et al *Engineering and Technology* **2** (No. 2) pp.13-22 (2015)
- [2] А.А. Ковалевский, Л.А. Власукова, А.С. Строгова, А.Р. Лученок, А.А. Шевченко, В.В. Цыбульский. *Нано- и микросистемная техника* **16** (2011)
- [3] О.М. Комар, А.А. Ковалевский, А. С. Строгова. *Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов Международной конференции*, с.313-314 (2016)

# СИНТЕЗ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $\beta$ -SiC МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ

Кузьмина В.О.

Воронежский государственный технический университет, Воронеж  
vk15011991@mail.ru

Методом импульсной фотонной обработки (ИФО) пластины кремния (толщиной 450 мкм) покрытой аморфным углеродом (толщиной около 30 – 50 нм) синтезирована эпитаксиальная гетероструктура  $\beta$ -SiC/Si. Синтез осуществлен путем твердофазного взаимодействия между пленкой аморфного углерода и подложкой кремния при активировании процессов излучением мощных импульсных ксеноновых ламп (диапазон длин волн 0,2-1,2 мкм). ИФО проводили в модифицированной вакуумной установке пакетом импульсов с плотностью энергии ( $E_{\text{и}}$ ) поступающего на образец в диапазоне от 180 до 240 Дж·см<sup>-2</sup> в течении от 2 до 3 с.

Установлено пороговое значение  $E_{\text{и}} = 200$  Дж·см<sup>-2</sup> необходимое для синтеза пленки  $\beta$ -SiC на поверхности моно-Si.

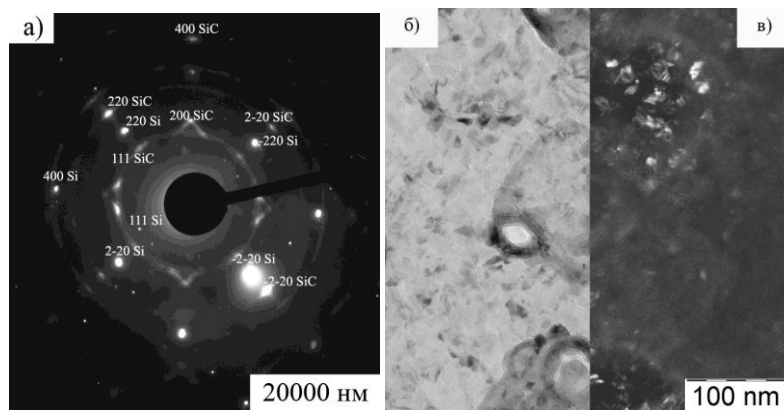


Рис. 1 Картина микродифракции (а), светлопольное (б) и темнопольное (в) изображения

Методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), дифракции быстрых электронов на отражение (ДБЭ) исследованы ориентация и субструктура синтезированных пленок. Показано, что для пленок SiC на моно-Si при исследованной  $E_{\text{и}}$  характерны достаточно четкие двухосные текстуры с преимущественной ориентацией большей части кристаллитов по соотношениям (001),  $[1\bar{1}0]$  SiC II (001),  $[1\bar{1}0]$  Si. Из картин ДБЭО (зона съемки  $\langle 110 \rangle$  Si) следует, что зерна образующие

двухосную текстуру, достигают приповерхностной области. Кроме того, наряду с параллельной ориентацией, имеются зерна в двойниковой (180 – градусной) ориентации и произвольно ориентированные зерна. Слабая относительная интенсивность колец на электронограмме ДБЭО свидетельствует о том, что доля произвольно ориентированных зерен на поверхности ниже, чем в объеме пленки SiC, вследствие их преимущественного роста.

Пленки SiC – сплошные и имеют блочную нанокристаллическую субструктуру. Темнопольный анализ показал, средний размер не превышает 40 нм на (001)Si и при  $E_H = 200 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ . Высокая дисперсность пленок обусловлена высокой плотностью зарождения при многоориентационной эпитаксии на Si и склонностью кристаллической структуры SiC к двойникованию. Толщинный контраст выявляет под пленкой SiC участки в виде полостей в приграничных слоях Si. Полости имеют тенденцию к кристаллографическому ограничению, их размеры увеличиваются с увеличением  $E_H$ : 0,05 мкм при  $220 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$  и 0,1 мкм при  $240 \text{ Дж} \cdot \text{см}^{-2}$ .

## **ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА НА НАНОЧАСТИЦАХ МАГГЕМИТА И ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ БИОМЕДИЦИНЫ**

Мосягин И.П., Козлова М.А., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П.,  
Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
mosiagin.ivan@inbox.ru*

Процесс адсорбции играет важную роль при взаимодействии различных материалов с организмом. При этом в зависимости от их применения, адсорбция может оказывать положительное или отрицательное воздействие на функции материала.

В случае наночастиц (НЧ) маггемита – новых контрастных агентов для магнитно-резонансной томографии – адсорбция различных компонентов крови ведёт к распознаванию их иммунной системой и препятствует выполнению возложенной на них задачи. Однако, если предварительно провести адсорбцию каких-либо молекул, создающих защитное покрытие, то адсорбция выступает как положительный фактор.

Обратным примером являются НЧ гидроксиапатита – основного неорганического компонента костной ткани, они сейчас активно исследуются, в качестве перспективного материала для инженерии костной ткани. В этом случае адсорбция биологических молекул хорошо

сказывается на биосовместимости имплантата и понижает вероятность его отторжения. Таким образом, при разработке материалов для медицинского применения, важно изучать адсорбцию белков на них.

В качестве объектов исследования нами были выбраны наночастицы гидроксиапатита и маггемита, а в качестве модельного белка – бычий сывороточный альбумин (БСА), который является стандартным для биомедицинских исследований, поскольку схож с человеческим сывороточным альбумином, содержащимся в большом количестве в крови.

НЧ маггемита были получены гидротермальным методом, а НЧ гидроксиапатита методом осаждения. Полученные образцы были изучены с помощью просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, их удельная поверхность была определена с помощью метода БЭТ.

Адсорбцию проводили для каждого образца при двух разных температурах (25 и 37°C). Количество адсорбированного белка рассчитывали по разности между содержанием БСА в исходном растворе и растворе после адсорбции и отделения наночастиц, определенным по методу Лоури. Были построены изотермы адсорбции в диапазоне концентраций белка от 0,05 до 8 мг/мл и показано, что полученные зависимости относятся к лэнгмюровскому типу. Это позволило рассчитать параметры адсорбции (константы диссоциации, максимальные ёмкости связывания, энергию Гиббса, энтальпию и энтропию связывания).

Полученные результаты однозначно указывают на то, что основное влияние на адсорбцию БСА на поверхности твердого тела оказывает энтальпийный фактор, и для обоих типов частиц температурные изменения в адсорбции незначительны. Порядок величины константы диссоциации комплекса БСА-наночастица ( $10^{-5}$ ) указывает на то, что как гидроксиапатит, так и маггемит обладают большим сродством к бычьему сывороточному альбумину, который, соответственно, можно успешно использовать в качестве защитного биосовместимого покрытия.

*Авторы выражают благодарность научному парку СПбГУ, в частности, ресурсным центрам «Рентгенодифракционные методы исследования», «Методы анализа состава вещества» и «Инновационные технологии композитных наноматериалов».*

## ПЛЁНКИ ИЗ ЧАСТИЧНО СШИТОГО КРАХМАЛА С ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ

Фадеева И.В.<sup>1</sup>, Трофимчук Е.С.<sup>2</sup>, Рогаткина Е.В.<sup>1</sup>, Никонорова Н.И.<sup>2</sup>,  
Абрамчук С.С.<sup>2</sup>, Баринов С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

Крахмал является биосовместимым и биорезорбируемым в организме природным полисахаридом, обладающим плёнообразующими свойствами [1-3]. Основной проблемой использования подобных материалов в качестве мембран является высокая скорость их набухания в водной среде с последующей растворимостью. Чтобы уменьшить растворимость крахмальной пленки обычно проводят химическое сшивание полисахаридных цепей различными би- и полифункциональными соединениями, как бифункциональные альдегиды, лимонная кислота и др.

Введение в биосовместимую биорезорбируемую полимерную матрицу крахмала биологически активных форм фосфатов кальция (ФК) (октакальциевый фосфат, гидроксиапатит, трикальцийфосфат и другие фосфаты кальция) перспективно в качестве материала для регенеративной медицины.

Установлено, что образцы, сшитые лимонной кислотой, характеризуются более высокими механическими параметрами и оказываются более прочными, чем образцы, сшитые глиоксалем. Это, возможно, обусловлено тем, что лимонная кислота является трёхосновой и может формировать более прочную сетку при сшивании, чем глиоксаль, который является бифункциональным сшивающим агентом. Кроме того, непрореагировавший глиоксаль может проявлять пластифицирующие свойства по отношению к крахмалу.

Проведение реакции образования фосфатов кальция в водной среде в присутствии полимеров [4] имеет свои особенности. Продукт реакции, его дисперсность и морфология во многом определяются концентрацией и природой гидрофильных групп полимера, а также их взаимодействием с поверхностью растущей частицы фосфата кальция. Методом РФА установлено, что при соотношении  $\text{Ca/P}=1$  и  $\text{pH}=5$  в растворах крахмала концентрации 2 и 4 масс.% образуется однофазный ФК – дикальцийфосфат дигидрат ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ДКФД). В случае использования исходных реагентов в соотношении  $\text{Ca/P} = 1,5$  и  $1,67$ , при  $\text{pH} 7$  и при  $\text{pH} 9$ , соответственно, по данным РФА, происходило формирование одинаковых продуктов реакции.

### Список литературы

1. F. Xie, E. Pollet, P.J. Halley, L. Averous Starch-based nano-biocomposites //Progress in Polymer Science 2013. V.38. P.1590– 1628.

2. Zh.Hadisi, J.Nourmohammadi, J.Mohammadi Composite of porous starch-silk fibroin nanofiber-calcium phosphate for bone regeneration //Ceramics International Part A. 2015. V.41. P.10745-10754.
3. Menzel C., Olsson E., Plivelic T.S., Andersson R., Johansson C., Kukkaite R., Järnström L., Koch K. Molecular structure of citric acid cross-linked starch films, Carbohydrate Polymers 2013. V.96. №1. P.270-276.
4. Schweizer, S. and Taubert, A., Polymer-Controlled, Bio-Inspired Calcium Phosphate Mineralization from Aqueous Solution. Macromolecular Bioscience. 2007. V.7, Issue 9-10. P. 1085-1099.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 16-03-00820.*

## **ЛАЗЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТОНКИХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗЕРКАЛ С ИЗМЕНЯЕМЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

Скрябин И.О., Шагурина А.Ю., Рыбак Г.А.

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
Владимир, skryabin@vlsu.ru*

Тонкие металлические пленки активно применяются в задачах получения прозрачных проводящих покрытий, усилителей поверхностного плазмонного резонанса, биосенсоров и т.д. [1]. Особый интерес представляют тонкие пленки металлов 1-й побочной подгруппы, которые имеют на внешней оболочке всего один свободный электрон, что позволяет создавать электронный газ, концентрация которого прямо пропорциональна количеству осажденных атомов и достаточно стабильна во времени [1]. Изменяя размеры островков и их концентрацию на поверхности диэлектрика можно управлять оптическими свойствами осаждаемых структур [1]. Однако контроль за морфологическими свойствами островков (периметром и максимальной высотой), а также плотностью их расположения на подложке, отдельная достаточно сложная техническая задача, требующая применения различных методов нанесения для металлов разных групп [2-3].

В данной работе исследуемые образцы представляли из себя пленки меди различной толщины на подложке из предметного стекла К-8. В работе исследовалась возможность управления спектром пропускания/поглощения за счет внешнего поля.

Пик поглощения меди в ультрафиолетовой области спектра, приходящийся на 292 нм, при подаче внешнего поля напряжением 5В смещается в сторону вправо до значения 294 нм. В остальной области

видимого спектра приложение поля не приводило к расщеплению кривых. При дальнейшем повышении напряжения пик поглощения смещается еще сильнее.

На всем диапазоне оптических частот тонкая медная пленка при приложении внешнего поля напряжением 11В демонстрирует повышение пропускания и также происходит смещение пика поглощения с 292 нм до 299 нм, что видно при детальном рассмотрении на рисунке 1.

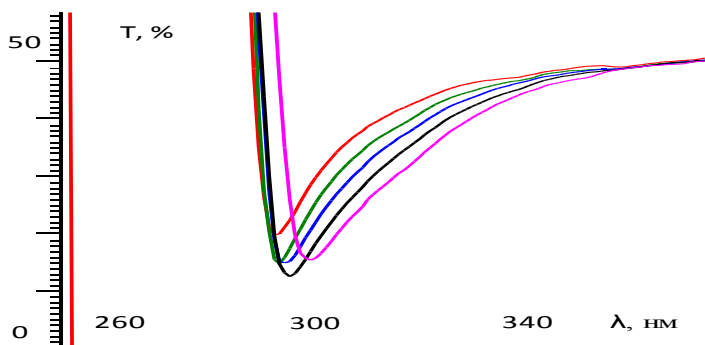


Рис.1. Детализация спектра пропускания меди вблизи пика поглощения: без напряжения (красный), с напряжением 5В (зеленый), с напряжением 7В (синий), с напряжением 9В (черный), с напряжением 11В (розовый).

В представленной работе приведены поисковые экспериментальные данные по оптическим свойствам тонких медных пленок. Продемонстрировано изменение пропускания/поглощения формируемых пленок в зависимости от внешнего поля.

#### Список использованных источников

- [1] A. Axelevitch, B. Gorenstein, G. Golan Investigation of Optical Transmission in Thin Metal Films//Physics Procedia 32 ( 2012 ) 1 – 13.
- [2] А. А. Антипов, С. М. Аракелян, С. В. Кутровская, А. О. Кучерик, Т. А. Вартамян //Оптика и спектроскопия, 2014, том 116, № 2, с. 166–169.
- [3] С. М. Аракелян, С. В. Кутровская, А. О. Кучерик, А.В. Осипов, А. Поволоцкий, А. Поволоцкая, А. Маньшина, Т. А. Вартамян //Оптика и спектроскопия, 2016, том 121, № 2, с. 119–127.



**ПОВЫШЕНИЕ УСТАЛОСТНОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ СВАРНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ВТ23 МЕТОДОМ  
НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ  
УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОВКОЙ**

Смирнова А.С.<sup>1,2</sup>, Почивалов Ю.И.<sup>1</sup>, Панин В.Е.<sup>1,2</sup>, Горбунов А.В.<sup>2</sup>,  
Маликов А.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск*

<sup>2</sup>*Томский политехнический университет, Томск*

<sup>3</sup>*Институт теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича  
СО РАН, Новосибирск*

Общими тенденциями развития материаловедения являются расширения возможностей контролируемого управления прочностью и пластичностью материалов за счет применения комбинированных воздействий, которые включают традиционные методы в комплексе с разными вибрационными и высокоэнергетическими нагрузками. Новые методы интенсивной пластической деформации вызывают существенное уменьшение размера зерен, и соответственно, увеличение прочности конструкционных материалов. В ИФПМ СО РАН развито новое научное направление - физическая мезомеханика материалов. Деформируемое твердое тело рассматривается как многоуровневая, иерархически самоорганизующаяся система, в которой поверхностные слои и внутренние границы раздела являются важнейшими мезоструктурными уровнями деформации. Поскольку поверхностные слои имеют меньшую сдвиговую устойчивость, чем объем твердого тела, пластическое течение в них развивается более интенсивно, чем в объеме материала на протяжении всего процесса пластической деформации. Сварной шов, как и зона термического влияния, выступает сильной структурной неоднородностью и протяженным концентратором напряжений. Создание на поверхности сварного соединения наноструктурного слоя с высокими диссипативными свойствами блокирует локализацию пластического течения и значительно повышает напряжение зарождения усталостных трещин. Это приводит к росту уровня допустимых напряжений и повышению усталостной прочности всей конструкции.

Целью работы является исследование влияния термомеханической обработки, включающей ультразвуковую механическую ковку, на микроструктуру и механические свойства сварных соединений сплава ВТ23, полученных методом лазерной сварки.

Для исследования механических характеристик сварных соединений сплава ВТ23 были проведены испытания на растяжение и малоцикловую усталость. С применением методов рентгеноструктурного анализа, растровой и просвечивающей микроскопии выявлены

особенности фазового состава, микроструктуры и разрушения сварных соединений ВТ23. Установлено, что термомеханическая обработка поверхностного слоя свариваемых пластин приводит к повышению пластичности с 9,9 до 13%. На поверхности разрушения образцов наблюдаются усталостные бороздки с террасами и ступеньками сдвига, храповый узор, вторичные трещины на фоне усталостных бороздок. Применение ультразвуковойковки сварных соединений, полученных лазерной сваркой, позволило повысить усталостную долговечность образцов с 6370 до 19570 циклов, что более чем в 3 раз превышает усталостную долговечность сварных соединений без термомеханических обработок поверхностного слоя, при сохранении высокой термической стабильности структуры.

Установлено, что термомеханическая обработка наиболее эффективный способ обработки, позволяющий уменьшить неоднородность сварных соединений по химическому, структурному и фазовому составу и в связи с этим повысить стабильность механических характеристик сварных соединений. Анализ полученных результатов позволяет сделать рекомендации для выбора режимов термомеханических обработок, обеспечивающих наиболее оптимальные свойства для повышения ресурса работы сварных конструкций титанового сплава ВТ23.

## **О СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРАХ ТИПА «ЯДРО- ОБОЛОЧКА»**

Сдобняков Н.Ю.<sup>1</sup>, Мясниченко В.С.<sup>2</sup>, Кулагин В.В.<sup>1</sup>, Соколов Д.Н.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Тверской государственный университет, Тверь*

<sup>2</sup>*АО «Научно-производственная компания «Катрен», Новосибирск  
nsdobnyakov@mail.ru*

В мире наблюдается возрастающий интерес к пониманию процессов, управляющих формированием внутреннего строения наноразмерных биметаллических сплавов типа «ядро-оболочка» [1]. Изучение особенностей строения кластеров играет очень важную роль в понимании особенностей перехода от микроскопической структуры к макроскопической, однако определение кластерной структуры экспериментальными методами связано со значительными трудностями [2], в этой связи значение компьютерного эксперимента в настоящее время возрастает и его активное внедрение помогает более глубокому пониманию уже имеющихся экспериментальных данных и прогнозированию физико-химических свойств наносистем. В данной

работе методом молекулярной динамики исследован процесс нагревания наночастиц Cu@Ag со структурой «ядро-оболочка». Для вычисления сил, действующих между атомами, использовался модифицированный потенциал сильной связи [3] с параметрами межатомного взаимодействия из [4].

В Таблице представлены результаты компьютерных экспериментов по определению температуры плавления  $T_m$  и температуры структурного фазового перехода  $T_s$  для нанокластеров Cu@Ag различного состава.

| N   | N(Cu) | N(Ag) | $T_m, K$ | $T_s, K$ | N   | N(Cu) | N(Ag) | $T_m, K$ | $T_s, K$ |
|-----|-------|-------|----------|----------|-----|-------|-------|----------|----------|
| 55  | 55    | 0     | 696      | -        | 309 | 55    | 254   | 721      | -        |
| 55  | 13    | 42    | 627      | -        | 561 | 561   | 0     | 883      | 607      |
| 147 | 147   | 0     | 830      | 23       | 561 | 549   | 12    | 860      | -        |
| 147 | 55    | 92    | 646      | -        | 561 | 465   | 96    | 809      | 561      |
| 309 | 309   | 0     | 882      | 346      | 561 | 309   | 252   | 767      | -        |
| 309 | 147   | 162   | 759      | 310      | 561 | 147   | 414   | 663      | 411      |

При исследовании «чистых» нанокластеров меди и нанокластеров меди с добавлением серебра можно сделать вывод о том, что добавление серебра снижает температуру плавления системы. Это же предположение находит свое подтверждение при рассмотрении нанокластеров с одинаковым числом атомов, но различным количественным соотношением меди и серебра. Так, например, при рассмотрении системы Cu<sub>549</sub>Ag<sub>12</sub> температура плавления составила 860K, что немногим меньше результата для Cu<sub>561</sub>. А с ростом числа атомов серебра (но сохранении общего числа атомов) уменьшается до 663K (для Cu<sub>147</sub>Ag<sub>414</sub>), что фактически ниже температуры плавления для Cu<sub>55</sub>.

Таким образом, состав нанокластера, на наш взгляд, может гораздо сильнее влиять на температуру плавления, чем размерный эффект. Отметим, что анализ данных по температуре структурного фазового перехода пока не позволяет сделать однозначных выводов о его зависимости от состава нанокластера. При этом в [5] показано, что количество Au атомов замещения в ядре наносплава с медной оболочкой может существенно влиять на температуру его структурного фазового перехода.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 3.2448.2014/К) и гранта РФФИ (проект № 16-33-00742-мол-а).*

1. Эллерт О.Г. и др. // Успехи химии. 2014. Т. 83. № 8. С. 718.
2. Cleveland Ch.L. et al // Physical Review Letters. 1997. V. 79. P. 1873.
3. Cleri F., Rosato V. // Physical Review B. 1993. V. 48. I. 1. P. 22.

4. Karolewski M.A. // Radiation Effects and Defects in Solids. 2001. V. 153. I. 3. P. 239.
5. Мясниченко В.С. и др. // Микро- и нанотехнологии в электронике. Материалы VIII Международной научно-технической конференции – Нальчик: Каб.-Балк. ун-т., 2016. С. 398.

## ОБ ОЦЕНКЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК

Новожилов Н.В., Сдобняков Н.Ю., Родин И.Д., Соколов Д.Н.

*Тверской государственный университет, Тверь*

*nsdobnyakov@mail.ru*

На основе анализа спектра эллипсометрических углов  $\psi$  и  $\Delta$  описано исследование зависимости показателя поглощения  $k(d)$  наноразмерной пленки этилового спирта, нанесенной на кремневую подложку, от толщины. Параметры расчетной модели предполагают, что дисперсия данного материала является нормальной.

При этом дисперсия для  $k(\lambda)$  аппроксимируется экспоненциальной зависимостью:

$$k(\lambda) = k_m \exp\{(\lambda_m - \lambda)/\lambda_1\},$$

где  $k_m$  – значение показателя поглощения  $k$  на длине волны  $\lambda_m = 550$  нм,  $\lambda_1$  – интервал длины волны, на котором  $k$  меняется в  $e$  раз.

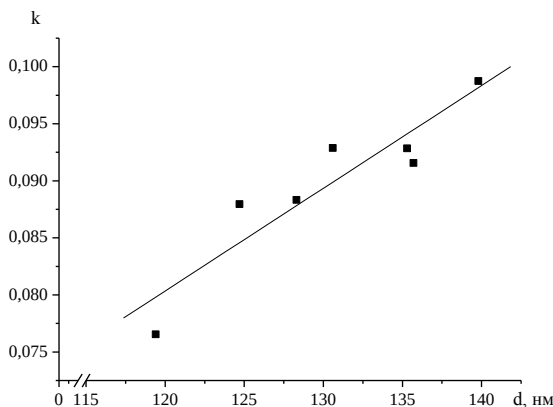


Рис. 1. Зависимость показателя поглощения от толщины слоя этилового спирта на кремнии. Погрешность измерений составляет 3%.

На рис. 1 показана полученная зависимость показателя поглощения от толщины слоя этилового спирта на кремневой подложке. Для данной системы наблюдается рост показателя поглощения (зависимость удовлетворительно описывается линейным законом) с ростом толщины пленки, по-видимому, вплоть до макроскопического значения. Интересно, что для показателя преломления для рассматриваемой нами системы его значение уменьшается с ростом толщины пленки, при этом если для показателя поглощения рост в диапазоне 120-140 нм составляет 25 %, то для показателя преломления значение в диапазоне 70-100 нм уменьшается лишь на 6 % [2].

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (проект № 3.2448.2014/К) и гранта РФФИ (проект № 16-33-00742-мол-а).*

1. Ким Д.А., Сдобняков Н.Ю. и др. // 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, 2012. Вып. 4. С. 122-128.

2. Ким Д.А., Сдобняков Н.Ю. и др. // Нанотехника. 2013. № 2 (34). С. 72-74.

3. Сдобняков Н.Ю., Новожилов Н.В. и др. // 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, 2014. Вып. 6. – С. 349-352.

4. Сдобняков Н.Ю., Новожилов Н.В. и др. // 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, 2015. – С. 444-449.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИТРИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КОЛЛАГЕНА

Стародумова Е.В., Миронов М.М., Гребенщикова М.М.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, st.liz@rambler.ru*

Наноструктурированные, сверхтвердые покрытия из нитридов конденсируют из плазменной фазы на установках магнетронного и электродугового испарения. Некоторые конденсаты, например, гафния угнетают рост болезнетворной микрофлоры и могут использоваться в медицине (Материал бактерицидного покрытия, патент RU 2554773).

Конденсаты нитрида гафния на коллагеновом материале-коже ортопедической представляют практический интерес в производстве

протезной продукции. Кожа, как белковый полимер резко отличается от металла ограниченной до 110 °С термостойкостью по конформационным изменениям, объемно-пористой фибриллярной структурой с наличием активных групп  $\text{NH}_2$  и  $\text{COOH}$  и содержанием до 18-20% химически связанной и адсорбированной воды. Конденсацию нитридов в вакууме из паро-плазменной фазы электродугового разряда металла в атмосфере азота производили прерывисто после выдержки кожи в вакууме  $10^{-3}$  Па. Образцы кожи соответствовали требованиям ГОСТ 3674-74 с покрытием золотистого цвета, с прочностью 10-12 МПа, влажностью 12-14%, устойчивостью к истираемости в 4 балла, температурой сваривания 100 °С, толщиной 0,8-1,1 мм, неизменным размером пор. Толщину покрытия регулировали временем конденсации.

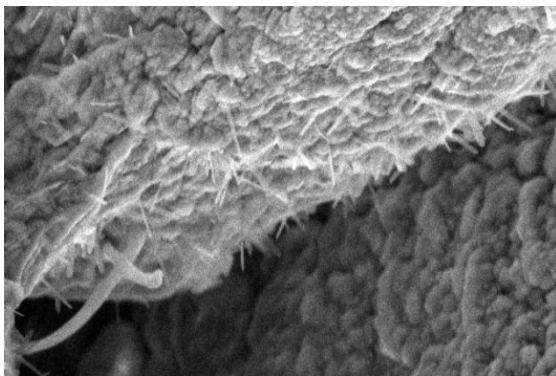


Рис. 1 - Поверхность нитридного конденсата с висцероподобными элементами на коллагене

Топография покрытий на коже резко отличается от рельефа покрытий на металле. Рельеф покрытий толщиной 1-3 мкм напоминает горный ландшафт с моренами в микроразмерах. Он образовался в процессе роста “вискеро́в” с длиной до 5000 нм и диаметром около 60 нм, которые “падают”, липнут к поверхности и зарастают нитридными слоями, как видно на рисунке 1. Вискеры образуются при конденсации нитридов в отсутствие напряжения смещения, т. е. ионной бомбардировки.

Тонкие покрытия в 200 нм представлены не слипающимися чешуйчатыми структурами. Кожа сохраняет паропроницаемость, эластичность и угнетает рост болезнетворной микрофлоры (стафилококка, кишечной палочки, трихофитов) и замедляет миграцию ионов хрома из кожи в 35 раз. Высота и диаметр чешуек составляет около

200 нм, они соединены с фибриллами объемно-пористой структуры. В структуре чешуек просматриваются столбчатые кристаллы, характерные для нитридных конденсатов. Кристаллы имеют длину в толщину покрытия и диаметр 20-50 нм. Рост кристаллов в столбчатом направлении не прерывается переходом от одной металлической паро-плазменной фазы к другой. Однако в электронном изображении видна тонкая граница раздела между фазами TiN и HfN.

Особый интерес представляет исследование состава наноструктурированного материала чешуек на поверхности коллагена. Исследования титан-гафниевого покрытия на поликорундовой подложке РФА спектроскопами фирмы Брукер “Tornado” и “Picofox” на глубинах до 60 мкм показали соотношение гафния и титана в равных долях с вариациями  $\pm 20\%$ . Состав наружного слоя чешуйчатого покрытия на глубинах в несколько атомных слоев в электронном спектрометре Auriga Karl Zeis, с анализатором INCA показал наличие оксидов гафния и титана в соотношении 1:4. Атмосферный кислород и вода коллагена окисляют наружные слои нитридов до оксидов в связи с большой разницей в величине стандартной энтальпии образования в 88 и 265 ккал/моль соответственно.

## **ОСОБЕННОСТИ РОСТА НАНОНИТЕЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА SiGe**

Ковалевский А.А., Строгова А.С., Комар О.М.

*Белорусский государственный университет информатики и  
радиоэлектроники, Минск, Беларусь  
strogorova@bsuir.by*

Создание стабильных, высокоплотных ( $\geq 10^{10} \text{ см}^{-2}$ ) нанонитей твердого раствора SiGe остается важной проблемой в технологии нанoeлектроники и оптоэлектроники, а также лазерной техники. Цель настоящей работы – проведение комплексных исследований и оценка условий самоорганизации нанонитей твердого раствора SiGe на лантаноидсодержащих 2D оксидных пленках.

Влияние редкоземельных элементов-лантаноидов на процесс самоорганизации нанонитей SiGe в процессе осаждения наноразмерных пленок твердого раствора SiGe определяется возможностью перехода атомов лантаноида и кислорода в решетку SiGe и тем, какое взаимодействие на эту решетку они оказывают. Имея большие, по сравнению с атомами или ионами кремния и германия, размеры, атомы или ионы лантаноидов вызывают деформацию их кристаллических решеток. Эта деформация определяется величиной упругой энергии лантаноидов в решетке SiGe.

Основным условием, при котором происходит процесс начального зарождения нанокластеров твердого раствора  $\text{SiGe}$ , является сорбция атомов кремния ( $\text{Si}$ ) и германия ( $\text{Ge}$ ) на исходную оксидную ( $\text{Ln}_2\text{O}_3$ ), в частности,  $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и их последующая коалесценция с образованием ядер нанокристаллитов твердого сплава  $\text{SiGe}$  и их последующий рост (рис.1). Все стадии процесса зависят от рельефа и чистоты исходной подложки, и химического состава оксида и газовой смеси.

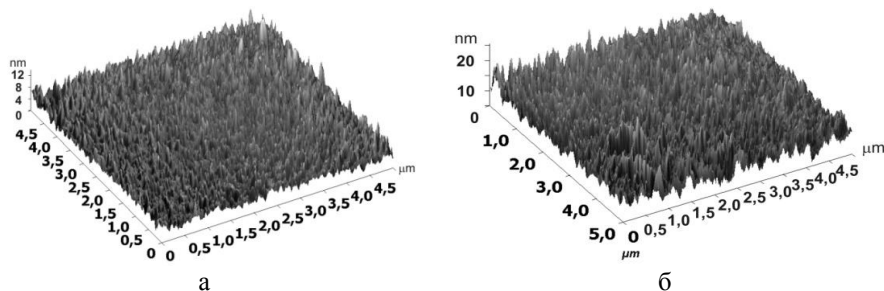


Рис.1. Фрагменты нанонитей  $\text{SiGe}$ , сформированных на  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (б)

Наличие межкристаллитной границы в общем случае связано с локальными искажениями решетки вблизи поверхностей раздела внутри нанокристалла. Эти локальные искажения приводят к увеличению длины связей и, возможно, к образованию ненасыщенных оборванных связей. Плотность оборванных связей с кристаллами малого размера (средний размер нанокристаллита до 40 нм) оценивается в  $10^{12}$  на  $\text{см}^2$  межкристаллитной границы. При использовании оксидов лантаноидов в качестве исходной поверхности, рост нанокластеров в высоту в режиме осаждения 2D слоев  $\text{SiGe}$  происходит в результате выброса атомов германия и кремния с нижних уровней плоскости осаждения на верхние. Эффект выброса атомов  $\text{Ge}$  и  $\text{Si}$  это одна из особенностей самоорганизации и роста нанонитей  $\text{SiGe}$  на поверхности оксидов лантаноидов. Наша работа имеет фундаментальный вклад в химическую физику наноразмерных структур, как способ управления фазой активного материала.

1. Kovalevsky A.A., Borisenko V.E., Borisevich V.M., Dolbik A.V. // J. Inorganic Materials. 2005. V.41. № 12. P. 1260–1265.
2. Ковалевский А. А. // Материалы. Технологии. Инструменты. 2006. Т.11, №1. С.51–55.
3. Kovalevsky A.A., Strogova A.S., Plyakin D.V. // Russian Microelectronics. 2009. V.38, № 2. P. 118–129.
4. Kovalevsky A., Plyakin D., Strogova A. // Physics, Chemistry and Application of Nanostructures. 2009. P. 89–91.



# НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ FE, ПОЛУЧЕННЫЕ МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ НАГРЕТОЙ МИШЕНИ: СТРУКТУРА И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА

Шефтель Е.Н.<sup>1</sup>, Теджетов В.А.<sup>1</sup>, Харин Е.В.<sup>1</sup>, Усманова Г.Ш.<sup>1</sup>,  
Жигалина О.М.<sup>2</sup>, Хмеленин Д.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>2</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва

[sheftel@imet.ac.](mailto:sheftel@imet.ac.), [velmurad@yandex.ru](mailto:velmurad@yandex.ru)

Проведен электронномикроскопический (ПЭМ) и рентгенодифракционный (РД) анализ структурообразования пленок составов  $\text{Fe}_{90.4-43.3}\text{Zr}_{2.4-34.8}\text{N}_{0.9-12.4}\text{O}_{2.0-13.7}$  толщиной  $\sim 1.5-2$  мкм, полученных ранее [1] реактивным магнетронным напылением, с нагревом мишени, и его эволюции после отжига при  $T = 300, 400, 500, 600$  °С с выдержкой 1 ч. Фазовый состав пленок после напыления определяется содержанием Zr в пленках и  $\text{N}_2$  в газовой атмосфере магнетрона. Пленки содержащие 3÷9 ат.% Zr характеризуются нанокристаллической структурой на основе пересыщенного ОЦК твердого раствора  $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr},\text{N})$  (получены в газовой атмосфере  $\text{Ar}+5$  об.%  $\text{N}_2$ ) или  $\alpha\text{-Fe}(\text{Zr},\text{N}) + \text{Fe}_4\text{N}/\text{Fe}_3\text{N}$  ( $\text{Ar}+15$  об.%  $\text{N}_2$ ). Пленки, содержащие 33÷35 ат.% Zr, представлены аморфной фазой на основе  $\text{FeZr}_2$  (получены в атмосфере Ar) или двухфазной - аморфной и ZrN ( $\text{Ar}+15$  об.%  $\text{N}_2$ ). Показано, что при формировании фазового состава имеет место конкуренция термодинамического и кинетического (закон действующих масс) факторов. Установлено, что при отжиге с повышением температуры уменьшается степень пересыщения твердого раствора, при этом в пленках  $\text{Fe}_{86.0}\text{Zr}_{4.3}\text{N}_{6.7}\text{O}_{2.9}$  цирконий образует соединение  $\text{ZrO}_2$  (600°С), а в пленках  $\text{Fe}_{61.9}\text{Zr}_{32.9}\text{N}_{0.9}\text{O}_{4.3}$  происходит частичная кристаллизация аморфной фазы в  $\text{ZrO}_2$  (500,600°С).

Показано, что структура исследованных пленок с низким содержанием Zr (3÷9 ат.%) представлена нанокристаллитами со средним размером от 2 до 30 нм (в зависимости от химического состава), часть которых образует столбчатые скопления, формирующиеся в направлении роста пленки, которые становятся ярко выражены после отжига при температурах выше 400°С. Размеры зерен нанокристаллических фаз обусловлены действием твёрдорастворного (Zr и N) и дисперсного (нитридами  $\text{Fe}_3\text{N}$  и  $\text{Fe}_4\text{N}$ ) механизмов упрочнения, затрудняющих их рост в процессе формирования пленки. Установлено, что размер блоков, рассчитанный по данным РД методом Ритвельда, соответствует размеру кристаллитов полученному по результатам ПЭМ.

В работе структурные исследования сопоставлены с результатами вибрационной магнетометрии (ВМ), и установлена взаимосвязь между

химическим, фазовым составом и статическими магнитными свойствами плёнок. Показано, что нанокристаллические плёнки (содержащие  $3\div 9$  ат.% Zr) являются сильными ферромагнетиками с высокой индукцией насыщения  $B_s$  ( $0.5\div 2.1$  Тл) и низкой коэрцитивной силой  $H_c$  ( $0.5\div 64$  Э). Плёнки с аморфной или аморфно-нанокристаллической структурой (содержащие  $33\div 35$  ат.% Zr) являются слабыми ферромагнетиками с низкой индукцией насыщения ( $1\div 7$  мТл).

Показано, что индукцию насыщения нанокристаллических плёнок определяют объемная доля ферромагнитной фазы, её химический состав, объёмная доля нитридной ( $Fe_4N$ ,  $Fe_3N$ ) или оксидной ( $ZrO_2$ ) фазы и содержание Fe в плёнке. При отжиге с повышением температуры величины  $B_s$  и  $H_c$  уменьшаются, причем  $H_c$  достигает минимального значения при  $500^\circ C$ .

1. Е.Н. Шефтель, Ф.В. Кирюханцев-Корнеев, В.А. Теджетов, П.А. Труханов, Г.Ш. Усманова. Материаловедение, 2014, 10, 8-14.

## **ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ ПОКРЫТИЙ ИЗ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

Валюхов С.Г., Филатов М.С., Стогней О.В.

*Воронежский государственный технический университет, Воронеж*  
[36nord36@mail.ru](mailto:36nord36@mail.ru)

Исследовано влияние материала подложки на морфологию покрытия из стабилизированного диоксида циркония, полученного магнетронным ВЧ-распылением металлической мишени в смешанной атмосфере ( $Ar+O_2$ ). Использовалась сплавная мишень, содержащая 82,9 ат. % Zr, 16,2 ат. % Y и 0,88 ат. % Hf. В качестве подложек использовались три разных материала: поликристаллический никель, аморфное стекло и монокристаллический кремний. Покрытия на все подложки наносились в одном процессе напыления и в одних условиях. Исследования морфологии покрытий проводились на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-6380. Результаты представлены на рисунке 1 (а, б –  $ZrO_2$  на Ni, в, г –  $ZrO_2$  на аморфном стекле, д, е –  $ZrO_2$  на кремнии). Установлено, что морфология покрытий, нанесенных на различные подложки, абсолютно одинакова, и не зависит ни от материала подложки (металл, полупроводник, диэлектрик), ни от её структурного состояния (рис.1, а, в, д). Преимущественно в покрытиях формируется столбчатая структура, хорошо видимая на сколе покрытия, нанесенного на моно-Si (вставка на рис. 1, д). Помимо столбчатой структуры покрытия содержат конусообразные кластеры, прорастающие на поверхность покрытия в виде сферических сегментов (рис. 1 б, г, е и вставка на рис. 1, е).

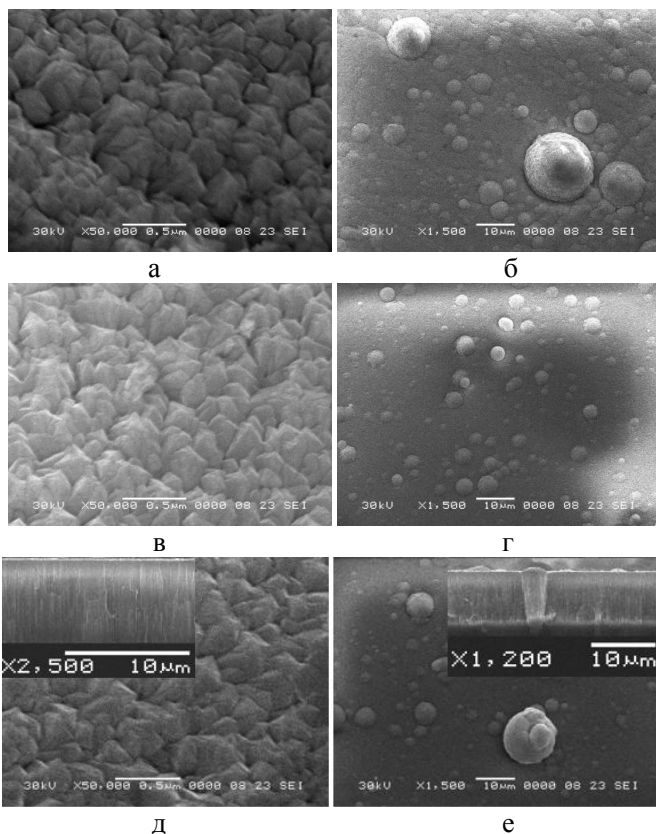


Рис. 1 – SEM изображения поверхности покрытия  $ZrO_2$  на разных подложках:  
а,б –  $ZrO_2$  на Ni, в,г –  $ZrO_2$  на аморфном стекле, д,е –  $ZrO_2$  на кремнии

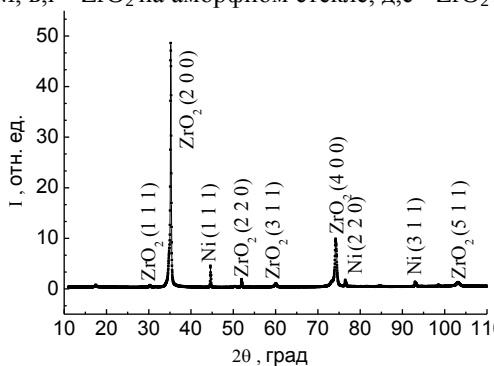


Рис. 2 – Рентгенограмма покрытия  $ZrO_2$

Структурные исследования, проведенные с помощью дифрактометра Bruker D2 PHASER, показывают наличие текстуры у покрытий, полученных на всех типах подложек (рис. 2), что характерно для столбчатой структуры. Структурных различий в покрытиях не обнаружено. Во всех случаях идентифицируется только высокотемпературная кубическая модификация  $ZrO_2$ . Таким образом, при реактивном ВЧ-магнетронном напылении диоксида циркония определяющую роль в структурно-морфологическом формировании играют параметры напыления, а не материал подложки.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 16-42-360778 p\_a.*

### **МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СОСТАВ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ ПРИ ТЕРМООКСИДИРОВАНИИ ГЕТЕРОСТРУКТУР PbO/GaP**

Хорошилова А.А., Соловьева А.А., Сладкопцевцев Б.В., Миттова И.Я.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

*khoroshilova29@yandex.ru.*

GaP один из перспективных материалов для создания оптоэлектронных приборов в виду своей большой ширины запрещенной зоны и уникальных оптических свойств. В [1] показано, что PbO эффективно стимулирует окисление InP за счет облегченной передачи кислорода по "транзитному" механизму. Цель работы - исследование морфологии поверхности и состава наноразмерных пленок, синтезированных термоокислением (ТО) магнетронно сформированных гетероструктур (ГС) PbO/GaP.

В работе использовали GaP марки ФГЭТЧ (100), легированный серой, с концентрацией основных носителей заряда (онз) при 300 К не менее  $1.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ , n-тип проводимости. Перед использованием GaP обрабатывали травителем состава  $HNO_3$  (72%):  $HCl$  (35-36%)=1:3 в течение 1.5-2 минут, затем промывали в бидистиллированной воде и высушивали на воздухе. Слои PbO наносили на полированные пластины GaP методом магнетронного распыления (вакуумная установка ионного распыления Совар II) свинцовой мишени (чистота 99,99 %) в кислородно-аргоновой атмосфере (в соотношении 3:1) со скоростью осаждения PbO  $0.7 \text{ Å/s}$  на охлаждаемую вращающуюся подложку (30 оборотов/мин). Основными характеристиками процесса являются:  $P_{\text{ост}} 5 \cdot 10^{-5} \text{ Торр}$ ;  $P_{O_2+Ar} 4 \cdot 10^{-2} \text{ Торр}$ ;  $t_{\text{подл}} 25^\circ\text{C}$ ;  $I = 0.33 \text{ A}$ ;  $U = 40 \text{ В}$ . Параллельно в камеру для напыления помещали кремниевые подложки с целью контроля толщины методом лазерной эллипсометрии (ЛЭФ-754). В результате был сформирован слой  $30 \pm 1 \text{ нм}$ . Для повышения степени кристалличности

слоёв проводили отжиг на воздухе в проточном кварцевом реакторе горизонтальной печи резистивного нагрева (МТП-2М-50-500) в режиме 300°C, 120 мин, т.к. более низкие температуры являются неэффективными для кристаллизации. Оксидирование полученных образцов осуществляли в той же печи в атмосфере кислорода (30 л/ч) в интервале температур 650-725 °C с шагом в 25 °C в течение 60 мин.

Согласно данным АСМ (Solver P47 Pro корпорации NT-MDT), поверхность оксидированных образцов имеет развитую структуру, что хорошо согласуется с данными РЭМ (JEOL JSM-6380 LV). При этом толщина пленки для образца, синтезированного оксидированием ГС PbO/GaP в режиме 725 °C, 60 мин составила 345 нм, в то время как для собственного оксидирования GaP (эталон) в тех же условиях она равна 80 нм. Установлено, что с увеличением температуры ТО наблюдается увеличение шероховатости поверхности (от 35 до 44 нм). Для всех температур высота рельефа составила 200-250 нм, что подтверждает концепцию «разрыхления» пленок крупными атомами Pb и облегчения диффузионных путей. По данным РФА (Empyrean, PANalytical) пленки представляют совокупность фосфатов свинца и галлия. Большое содержание соединений свинца объясняется наличием только одной устойчивой степени окисления, таким образом, хемостимулятор не регенерируется и полностью переходит в фосфаты, что коррелирует с результатами ИК (ИК-Фурье спектрометр Vertex 70). Содержание PbO уменьшается с увеличением температуры, при этом увеличивается содержание фосфатов.

В результате ТО ГС PbO/GaP пленки представляют собой совокупность соединений свинца и фосфатов галлия. Поверхность ГС в сравнении с эталоном более развита, это несколько ухудшает характеристики PbO как хемостимулятора, но говорит о его интенсивном участии в процессе ТО, так как толщина пленки увеличивается в несколько раз.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-16 (проект № 225). Результаты исследований получены на оборудовании ЦКПНО ВГУ.*

### **Литература**

1. Миттова И. Я. Эффект кинетического сопряжения при хемостимулированном окислении фосфида индия под воздействием оксида свинца / И. Я. Миттова, В. Р. Пшестанчик, В. В. Сошников // Доклады академии наук. – 1997. – Т. 354, №3. – С. 343-345.

## **ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ МЕТОДОМ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Храменкова А.В., Липкин В.М., Липкин С.М., Беспалова Ж.И.  
*Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
им. М.И. Платова, Новочеркасск  
anna.vl7@yandex.ru*

Создание функциональных композиционных материалов для электрохимической энергетики, обладающих высокими эксплуатационными свойствами, является одной из проблем современной науки. Особенно перспективны для этих целей оксиды переходных металлов благодаря наличию у них высокого положительного потенциала, стабильности в растворе электролита, высокой электрохимической активности при циклировании.

В данной работе представлены результаты исследования возможности формирования каталитически активных композиционных оксидных материалов на поверхности углеродного носителя методом нестационарного электролиза. Улучшение электрохимических характеристик композиционных покрытий на основе оксидных соединений молибдена, кобальта, никеля, железа на поверхности углеродного носителя достигалось с помощью создания промежуточного слоя. Этот слой создавали на стадии подготовки поверхности с помощью допирования углеродного носителя оксидными соединениями ванадия, вводя в состав раствора электролита обезжиривания метаванадат натрия различной концентрации. Формирование покрытий проводили на предварительно подготовленной поверхности углеродной ткани при коэффициенте асимметрии  $\beta$  1,5, температуре 65 - 70°C, pH 4 - 5, времени нанесения 60 мин из водных растворов электролита, содержащих сульфаты железа (II), кобальта, никеля, гептамолибдат аммония, борную и лимонную кислоты. Электролизером служила стеклянная термостатированная ячейка, в которую помещали рабочий электрод, противoeлектрод и магнитную мешалку.

Исследования элементного состава полученных композиционных оксидных материалов с использованием микроскопа – микроанализатора Camebax – микро (Франция) показали, что основными элементами вещества покрытий являются кобальт, никель, железо, молибден, ванадий и кислород (рис. 1).

Как видно из рис. 1 б, с увеличением концентрации метаванадата натрия в растворе электролита обезжиривания содержание ванадия в составе покрытий возрастает.

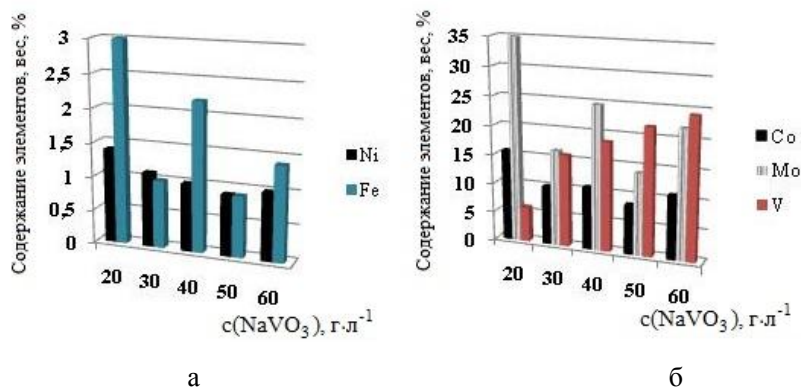


Рис. 1. Изменение элементного состава вещества покрытий в зависимости от концентрации метаванадата натрия в растворе электролита обезжиривания

Таким образом, полученные результаты позволяют говорить о влиянии концентрации метаванадата натрия в растворе электролита на стадии подготовки поверхности на степень допирования оксидами ванадия промежуточного слоя на углеродном носителе при формировании композиционных оксидных материалов.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00201\16 мол\_а.*

## АСМ ЛИТОГРАФИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОМАССИВОВ ДЛЯ ПРИБОРОВ ФОТОНИКИ

Шагурина А.Ю., Скрыбин И.О.

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
Владимир, shagurina.a@mail.ru*

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия (АСМ), зондовая литография, наноструктуры.

Наночастицы благородных металлов, таких как серебра, золота хорошо известны поверхностной плазмонной резонансной локализацией на оптических частотах [1]. В случае формирования структур кремний-металл наблюдается эффект направленного распространения света [2]. Тогда особый интерес представляет нанесение на поверхность кремния кластерных пленок серебра и золота с контролируемым рельефом [3].



В настоящее время существуют различные методы создания на поверхности подложки структур по заранее подготовленному шаблону. В данной работе был предложен новый метод электро-индуцированного осаждению кластеров серебра и/или золота с нанометровым уровнем пространственного разрешения, при использовании приборной базы АСМ в контактном режиме. Кластеры металлов высаживались на кремниевую подложку р-типа. Локальный рельеф формировался по траектории движения проводящей иглы за счет локальной электро-индуцированной диссоциации соли металла в насыщенном слое кремниевой пластины. Средняя толщина (от 0.7 до 4 нм) полученных структур хорошо контролируется напряжением смещения, подаваемым между иглой и поверхностью образца. Среднее значение ширины дорожки определяется диаметром водяного мениска между проводящей иглой и насыщенной кремниевой пластиной и составляет не более 100 нм.

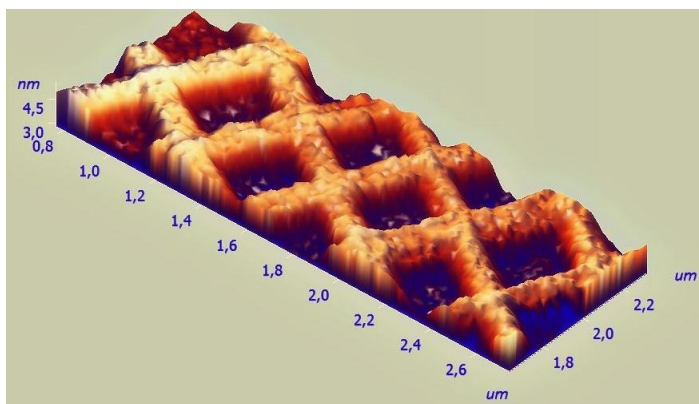


Рис. 1. АСМ-изображение полученного периодического массива

- [1] A. A. Antipov, S. M. Arakelyan, T. A. Vartanyan, T. E. Itina, S. V. Kutrovskaya, A. O. Kucherik, I. V. Sapagina: Optical properties of nanostructured gold–silver films formed by precipitation of small colloid drops. *Optics and Spectroscopy* (2015). doi: 10.1134/S0030400X15070036
- [2] Andrey B. Evlyukhin and Sergey I. Bozhevolnyi Resonant unidirectional and elastic scattering of surface plasmon polaritons by high refractive index dielectric nanoparticles//*PHYSICAL REVIEW B*, 2015. – V. 92. – № 24
- [3] S. M. Arakelyan, V. P. Veiko, S. V. Kutrovskaya, A. O. Kucherik, A. V. Osipov, T. A. Vartanyan., T. E. Itina Reliable and well-controlled synthesis of noble metal nanoparticles by continuous wave laser ablation in different liquids for deposition of thin films with variable optical properties. *J Nanopart Res* (2016) 18:155. DOI 10.1007/s11051-016-3468-0



**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ Ti-B-C-O и Ti-B-C-Si В  
ВАКУУМЕ И ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ БОРИДОВ И КАРБИДОВ  
ПРИ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

Дашеев Д.Э.<sup>1</sup>, Смирнягина Н.Н.<sup>1</sup>, Лапина А.Е.<sup>1</sup>, Халтаров З.М.<sup>1</sup>,  
Халтанова В.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ,  
fokter@mail.ru

<sup>2</sup>Бурятский государственный университет, Улан-Удэ

Термодинамическое исследование фазовых равновесий в системах Ti-B-C-O и Ti-B-C-Si проведено с целью оптимизации условий формирования функциональных слоев на поверхности титановых и железоуглеродистых сплавов в результате электронно-лучевого борирования в вакууме. При выборе условий синтеза боридов и карбидов учитывали температуру, общее давление в системе, состав борлирующих компонентов.

Термодинамическое моделирование выполнено с использованием программного комплекса TERRA и интерфейсов *Terra*, *Triangle* и *Rectangle*. Расчеты проведены в температурном интервале 373 – 2773 К для общего давления в диапазоне  $10^5$ – $10^{-4}$  Па.

Установлена последовательность химических превращений, протекающих при синтезе боридов, а именно, «оксиды→карбиды→низшие бориды→высшие бориды». Показано, что температура начала образования боридов зависит от общего давления в системе. Так в системе Ti-B-C-O, при давлении  $10^5$  Па взаимодействие  $TiO_2$  с различными борирующими компонентами ( $B_2O_3$ ,  $B_4C$ , В) начинается при температурах 1900-2100 К, а при давлении  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  Па температура начала образования снижается до 850-900 К. Установлено, что в смесях с участием  $B_4C$  и В первоначально должно произойти фазовое превращение в конденсированном состоянии с образованием жидкой фазы  $B_2O_3$ .

Показано, что исследованные системы  $TiO_2$ -B( $B_4C$ ,  $B_2O_3$ )-C не являются тройными. Во всех исследованных тройных системах, по крайней мере, две стороны концентрационного треугольника не являются бинарными разрезами систем Me-B-O<sub>2</sub> и B-C-O<sub>2</sub>. Особое внимание уделено тройной системе B-C-O<sub>2</sub>, поскольку взаимодействие  $B_2O_3$ -C определяет поведение всей четверной системы в целом. Показаны термические свойства и характер диссоциации  $B_2O_3$  в зависимости от общего давления в системе. Установлены поля кристаллизации всех возможных фаз, а также влияние температуры и давления на их

поведение.

Моделирование фазовых равновесий и выявление полей кристаллизации боридов и карбидов титана и кремния в тройных системах Ti-Si-C и Ti-B-C и их анализ позволяют систематизировать и расширить представления о механизмах и закономерностях образования боридов и карбидов в условиях вакуума. Процессы образования карбидов и боридов титана протекают с выделением значительного количества энергии, тем самым повышая температуру в системе до  $2000 \div 2150$  К ( $P=10^5$  Па) и  $1600 \div 1725$  К ( $P=10^{-3}$  Па).

Слои композитов формировали на предварительно подготовленной поверхности образцов, изготовленных из титанового сплава ВТ-1 (или стали Ст45) в форме квадратных пластин размером  $15 \times 15$  мм (цилиндров диаметром 15 мм) и высотой 7 мм. Использовали насыщающие обмазки. Насыщающие обмазки содержали реакционный (Si:2C) компонент и органическое связующее. В качестве органического связующего применяли раствор 1:10 клея БФ-6 в ацетоне. Электронно-лучевая обработка образцов осуществлялась в вакуумной установке, в которой применялась аксиальная электронная пушка ЭПА-60-04.2 с блоком управления. Предельное рабочее давление в вакуумной камере не превышало  $2 \times 10^{-3}$  Па.

Сформированы слои  $TiB_2$  толщиной 80-100 мкм и МАХ-фазы  $Ti_3SiC_2$  -100 мкм. Формирование их является сложным физико-химическим процессом. Исследованы строение, фазовый состав и прочностные характеристики.

Исследования выполнены при поддержке РФФИ, грант 15-48-04217- сибирь-а.

---

## ***СЕКЦИЯ 3***

### ***Объемные наноматериалы***

---

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

*Приглашенный доклад*

### **РОЛЬ ДВОЙНИКОВЫХ ГРАНИЦ В НАНОМАТЕРИАЛАХ**

**Андриевский Р.А.**

*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

*E-mail: ara@icp.ac.ru*

Будучи по природе неравновесными, наноматериалы весьма чувствительны к влиянию высоких температур, воздействий облучения, деформационных нагрузок и коррозионной атмосферы. В этих по существу экстремальных условиях наноструктура может претерпевать необратимые изменения, превращаясь в обычную крупнозернистую структуру с неизбежной потерей высокого уровня физико-химических и механических свойств, первоначально присущих наноматериалам. В этой связи проблема их стабильности в экстремальных условиях имеет первостепенное значение. На примере наноматериалов на основе металлов, сплавов и тугоплавких соединений описано современное состояние экспериментальных и теоретических исследований в этой области [1,2]. Особый интерес в последнее время вызывают наноматериалы с двойниковой и градиентной структурой. Имеется много положительных примеров высокой устойчивости этих объектов воздействию экстремальных деформационных, температурных, радиационных и коррозионных воздействий, причем не только в изолированном виде, но и для комбинированных нагрузок типа температура + деформация или деформация + облучение. Подробно это изложено в монографиях [1,2], а в докладе описываются лишь некоторые примеры поведения наноматериалов в условиях циклических нагрузок и других воздействий.

Целесообразно отметить очень важное качество двойниковых структур – с уменьшением величины зерна и ширины двойниковых ламелей повышается не только прочность, но и пластичность, что связано с особенностями взаимодействия дислокаций с мало- и большеугловыми границами зерен [3]. Для наноматериалов с двойниковыми структурами характерна и высокая термическая стабильность. Интересно подчеркнуть также, что положительное влияние двойниковой структуры наблюдается не только для металлов, но и в случае типичных сверхтвердых материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора, для которых зафиксировано повышение твердости, вязкости разрушения и температуры начала окисления при переходе от обычной нанокристаллической структуры к нанодвойниковой.

В связи с многообразным положительным влиянием двойниковых структур на свойства наноматериалов кажется целесообразным углубить наши представления о механизмах этого влияния и разработать рациональные технологические методы получения таких структур.

### **Список литературы**

1. R.A. Andrievski, A.V. Khatchoyan. Nanomaterials in Extreme Environments. Fundamentals and Applications. Springer Int. Publ., Switzerland, 2016. – 107 p.
2. Р.А. Андриевский. Наноматериалы металлического типа в экстремальных условиях. М.: Лаборатория знаний, 2016. – 102 с.
3. R.A. Andrievski. Rev. Adv. Mater. Sci. (2016), accepted for publications.

### *Приглашенный доклад*

## **ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНОЙ ФАЗЫ ОТ ОДНОРОДНОГО СОСТОЯНИЯ К НАНОСТЕКЛУ**

Абросимова Г.Е., Аронин А.С.

*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка  
gea@issp.ac.ru*

Обсуждаются особенности эволюции структуры аморфной фазы при термических обработках разной длительности в температурных интервалах ниже и выше температуры стеклования. Показано, что гомогенная аморфная фаза может характеризоваться разным типом ближнего порядка [1]. Рассмотрены различные случаи изменения структуры аморфной фазы:

1. *Изменения типа ближнего порядка с температурой или химическим составом* [2, 3]. На примере сплавов системы Fe-B показано, что в зависимости от температуры ближний порядок аморфной фазы может меняться от упаковки типа орторомбического борида  $\text{Fe}_3\text{B}$  пространственной группы  $\text{Pnma}$  до упаковки типа тетрагонального борида  $\text{Fe}_3\text{B}$  пространственной группы  $\text{P4}_2/\text{n}$  [2]. При исследовании влияния состава на процессы изменения структуры аморфной фазы  $(\text{Zr}_{0.667}\text{Ni}_{0.333})_{1-x}\text{B}_x$  установлено, что изменение типа ближнего порядка происходит при изменении концентрации бора при  $x \approx 0.05$  [3].

2. *Расслоение аморфной фазы (образование наностекла) в результате термообработки*. Некоторые примеры: при исследовании структуры сплавов системы Pd-Au-Si [4] показано, что расслоение зависит от химического состава и в исследованной системе тенденция к расслоению возрастает при увеличении концентрации золота; расслоения

аморфных сплавов систем Cu-Ti и Ni-Y обнаруживается на составах, не соответствующих имеющимся на диаграммах состояния кристаллическим фазам, и отсутствует в случаях, когда состав аморфной фазы совпадает с составом выделяющихся при кристаллизации фаз [5].

2а. *Низкотемпературные отжиги* (ниже температуры стеклования) могут приводить к расслоению аморфной фазы и образованию областей с разным типом ближнего порядка и/или составом, иными словами, областей разной плотности (наностекло). При последующей обработке кристаллизация аморфных областей разного типа приводит к образованию разных кристаллических фаз (системы Cu-Ti-Zr, Fe-Zr, Fe-B-P [6-7]). Возможна кристаллизация по механизму спинодального распада (системы Fe-Zr, Pd-Au-Si [7,8]).

2б. *Термообработка выше температуры стеклования* в условиях резко повышенных параметров диффузионного массопереноса приводит к расслоению аморфной фазы, причем образующееся наностекло может содержать области с несколькими (>2) разными типами ближнего порядка и состава (системы Ni-Mo-B, Ni-Mo-P [9, 10]). Следствием образования наностекла является изменение механизма кристаллизации аморфного сплава.

3. *Возможность получения наностекла непосредственно в процессе закалки расплава.*

1. Покатилов В.С. ДАН СССР. 275 (1984) 79.
2. Abrosimova G.E., Aronin A.S. Int. J. Rapid Solidif. 6 (1991) 29.
3. Mak A., Samwer K., Johnson W.L. Phys. Lett. 98A (1983) 353.
4. Chen H.S., Turnbull D. Acta Metal 17 (1969) 1021.
5. Osamura K. Colloid. Polymer Sci. (1981) 677.
6. Aronin A.S., Abrosimova G.E., Gurov A.F. et al. Mater. Sci. Eng. A304-306 (2001) 375.
7. Abrosimova G.E., Aronin A.S. J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques, 9 (2015) 887.
8. Chou C-P., Turnbull D. J. Non-Cryst. Solids 17 (1975) 169.
9. Abrosimova G.E., Aronin A.S., Ignat'eva E.Yu. et al JMMM 203 (1999) 169.
10. Abrosimova G., Aronin A., Ignatieva E Mater. Sci. Eng. A449-451 (2007) 485.

*Финансовая поддержка РФФИ (частично, проекты №№ 14-42-03566, 16-03-00505) с благодарностью подтверждается.*

*Приглашенный доклад*

**МЕТОД МУЛЬТИ-РКУП-КОНФОРМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ  
АЛЮМИНИЕВЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ С ВЫСОКОЙ  
ПРОЧНОСТЬЮ И ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ**

Рааб Г.И., Фахретдинова Э.И., Валиев Р.З.

*Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа  
giraab@mail.ru*

В последние годы особый интерес российских и зарубежных исследователей представляет создание методов термомеханической пластической обработки для повышения физико-механических свойств алюминиевых сплавов системы Al-Mg-Si. Сплавы этой системы обладают рядом привлекательных свойств, таких как высокая коррозионная стойкость, хорошая технологичность в металлургическом и машиностроительном производстве и достаточно высокая пластичность. Кроме того, некоторые алюминиевые сплавы системы Al-Mg-Si обладают достаточно высокой электропроводностью и широко используются в качестве проводников вместо меди, но существенно уступают ей в механической прочности. Из известных методов, наиболее эффективно способствуют повышению прочности интенсивная пластическая деформация (ИПД). В этой связи, в данной работе представлены результаты исследования нового перспективного метода ИПД – Мульти-РКУП-Конформ (ИПД), разработанного для получения катанки и в дальнейшем проволоки электротехнического применения из алюминиевого сплава системы Al-Mg-Si с комплексом механических и электропроводящих свойств, превосходящим известные аналоги. Отличительной особенностью данного метода является возможность накапливать сверхвысокие деформации до  $\epsilon = 3...3.5$  за один цикл обработки, что обеспечивает заметные экономические преимущества. После такой обработки в катанке формируется УМЗ структура с размером зерен и фрагментов структуры менее 1 мкм, а прочность возрастает почти в два раза. Подробные исследования напряженно-деформированного состояния методом математического и физического моделирования позволили обеспечить изготовление наиболее рациональной геометрии канала прессования и выбор трибологических условий при обработке. Анализ позволил создать модель расчета деформирующей силы и крутящего момента на рабочем колесе при пластической обработке, что важно для инженерных расчетов и проектировании технологий методом Мульти-РКУП-Конформ. В результате натурных экспериментов получены образцы катанки с пределом прочности равным  $250 \pm 15$  МПа и электропроводностью ~50 %

IACS. Последующая термическая и деформационная обработка приводит к получению проволоки с прочностью до 350-380 МПа и электропроводностью до 57% IACS, что заметно превосходит свойства мировых аналогов электротехнической продукции из сплава системы Al-Mg-Si.

Компьютерное моделирование было выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда (проект № 14-19-01062), выделенного ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет».

*Рааб Г.И. выражает благодарность Министерству образования и науки в рамках государственного задания № 11.729.2014К Минобрнауки России, выделенного ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный авиационный технический университет».*

*Часть работ была проведена в рамках гранта Президента Российской Федерации № НШ-7996.2016.8 для поддержки ведущих научных школ.*

## **ХАРАКТЕРНЫЕ ЧЕРТЫ НАНОСТРУКТУР, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ**

Аронин А.С., Матвеев Д.В., Першина Е.А., Абросимова Г.Е.

*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка*

*aronin@issp.ac.ru*

Рассмотрены процессы образования нанокристаллов при деформации аморфных сплавов на основе Al, Fe, Zr. Изучение структурных и фазовых превращений проводили методами рентгенографии, сканирующей, просвечивающей и высокоразрешающей электронной микроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрии. Деформация осуществлялась методами кручения под высоким давлением и многократной прокатки при комнатной температуре, а термообработка - путем нагрева с постоянной скоростью или при изотермической выдержке. Изучено расположение нанокристаллов, наведенных деформацией в аморфных сплавах. Приведены данные по структуре и морфологии нанокристаллов, образующихся под действием деформации и термообработки. Проведено сравнительное изучение наноструктуры, после деформации и термообработки и приведены данные по морфологии и структуре образующегося аморфно-нанокристаллического материала. При изучении структурных характеристик наноструктур особое внимание уделено определению корреляции полос сдвига и образующихся нанокристаллов. При деформации первоначально нанокристаллы размером 5-15 нм



образуются в зонах локализации пластической деформации: полосах сдвига, а также в окружающей их матрице. Образование нанокристаллов при деформации приводит к появлению обширных аморфно-нанокристаллических областей. Эти области могут находиться на различном расстоянии от полос сдвига (вплоть до десятков микрон) или окружать их. В ряде случаев полосы сдвига на электронно-микроскопических изображениях деформированных аморфных сплавов вообще не наблюдаются. После деформации аморфных сплавов в структуре аморфной матрицы обнаружены замкнутые области нанометрового размера (шириной 10-20 нм, длиной до 100 нм) пониженной плотности, которые способствуют образованию нанокристаллов. Рассмотрены возможные механизмы, приводящие к формированию таких областей и их роли в формировании нанокристаллов. Определены значения коэффициентов диффузии аморфной фазы, приводящих к нанокристаллизации при нагреве и деформации. Рассмотрены возможности образования и роста нанокристаллов в деформированных областях аморфных сплавов после завершения процесса деформирования. Оценены диффузионные характеристики этих процессов. Путем измерения микротвердости образцов, деформированных на разную величину, показано, что твердость материалов коррелирует со степенью деформации и объемной долей образующихся нанокристаллов.

*Финансовая поддержка РФФИ (частично, проекты №№ 14-42-03566, 16-03-00505) с благодарностью подтверждается.*

## **ДИНАМИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ**

Разоренов С.В.<sup>1</sup>, Шорохов Е.В.<sup>2</sup>, Бродова И.Г.<sup>3</sup>, Петрова А.Н.<sup>3</sup>, Гаан К.В.<sup>2</sup>,  
Оглезнева Н.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

<sup>2</sup>*Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-исследовательский институт технической физики им. академика Е.И. Забабахина, Снежинск*

<sup>3</sup>*Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург  
e.v.shorokhov@vniitf.ru*

Целью настоящих исследований было изучение поведения субмикрокристаллических (СМК) алюминиевых сплавов - А5083 (системы Al-Mg-Mn), АМц (Al-Mn), В95 (Al-Zn-Mg-Cu) и технического алюминия А7 при субмикросекундном ударно-волновом нагружении.

Исходные СМК образцы были получены методом динамического канально-углового прессования (ДКУП), разработанном во ВНИИТФ. В нем фрагментация исходной крупнокристаллической структуры (КК) в СМК структуру осуществлялась по схеме РКУП при движении образца в пересекающихся каналах со скоростью несколько сот метров в секунду. Деформирование материалов происходило при давлении 2-5 ГПа и скорости  $10^3 - 10^5 \text{ с}^{-1}$ . В образцах средний размер кристаллитов уменьшился до 100 - 500 нм, что на порядок меньше, чем был в КК сплавах.

В экспериментах исследуемые образцы нагружались ударом тонкой алюминиевой пластины, разогнанной продуктами взрыва до скорости 620 м/с. Максимальное сжатие алюминиевых образцов составляло от 4 до 5 ГПа, а скорость деформирования варьировалась в пределах  $(1.2 - 3) \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ . С помощью лазерного Доплеровского измерителя скорости VISAR регистрировалась скорость свободной поверхности образца при выходе на нее ударной волны. Из анализа ее профиля получали прочностные характеристики и характеристики разрушения КК и СМК материалов.

Установлено, что в ударных волнах динамические пределы упругости и текучести СМК сплавов в среднем на 40-50 процентов выше, чем в КК сплавах. Наибольший рост отмечен в алюминии А7, а наименьший - в сплаве АМц. В СМК алюминии А7 эти характеристики увеличивались в 1.7 раза, а в сплавах АМц и В95 – в 1.1 и 1.5 раза, соответственно. В исследованных материалах зарегистрировано явление откольного разрушения. Абсолютные значения откольной прочности СМК сплавов оказались практически одинаковыми для всех составов и лежат в диапазоне от 1.32 ГПа до 1.36 ГПа. Сравнение значений критических разрушающих напряжений при отколе СМК и КК образцов показало, что переход в СМК состояние сплава В95 и алюминия А7 сопровождается их уменьшением. В легированном сплаве В95 эта разница составила 7%, а в алюминии А7 – 25 %. Незначительное повышение откольной прочности отмечено в СМК сплавах АМц и А5083. Толщина откольной пластины во всех СМК материалах была равна  $0.33 \div 0.39 \text{ мм}$ , что на 10% меньше, чем в аналогичных крупнокристаллических сплавах. Анализ полученных результатов позволил установить взаимосвязь между размером кристаллитов и сопротивлением материалов деформированию и разрушению. Результаты проведенных исследований содержатся в [1].

### **Литература**

1. Бродова И.Г., Петрова А.Н., Разоренов С.В., Шорохов Е.В. // ФММ, 2015, т.116, №5, с. 548-556

**КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ  
РЕНТГЕНОВСКОГО РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ  
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО СПЛАВА Al-Cu**

**Ситдигов В.Д.<sup>1,2</sup>, Мурашкин М.Ю.<sup>1,2</sup>, Валиев Р.З.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>*Институт физики перспективных материалов, Уфимский государственный  
авиационный технический университет, Уфа*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Лаборатория  
механики объемных наноматериалов, Санкт-Петербург  
svil@ugatu.su, m.murashkin.70@gmail.com, ruslan.valiev@ugatu.su*

В данной работе методы рентгеновского рассеяния комплексно использованы для характеристики микроструктуры сплава Al-2вес.%Cu в состояниях после искусственного старения, а также после обработки интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК), в результате которой формирование ультрамелких зерен сопровождалось образованием частиц вторичных упрочняющих фаз в процессе динамического старения. Методом рентгенофазового анализа дифрактограмм, полученных на «просвет», идентифицированы и количественно оценены параметры образующихся в указанных состояниях частиц вторичных фаз. В рамках моделирования дифрактограмм, полученных на «отражение», определены значения параметра решетки, распределения областей когерентного рассеяния по размерам, плотности дислокаций, доли краевых и винтовых дислокаций. Методом малоуглового рентгеновского рассеяния впервые прецизионно определены количественные характеристики частиц вторичных фаз, образовавшихся в материале исследования как в процессе искусственного, так и динамического старения, инициированного ИПДК. Были определены такие параметры фазового состава, как химическая композиция частиц, их форма, размер и объемная доля. Полученные данные были сопоставлены с результатами исследований микроструктуры образцов сплава методом аналитической просвечивающей электронной микроскопии.

## ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СПЛАВА Ti-0,7 ВЕС.% Si

Иванов М.Б.<sup>1</sup>, Манохин С.С.<sup>1,2</sup>, Колобова А.Ю.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Белгородский государственный университет, Белгород

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

<sup>3</sup>НИТУ «МИСЦ», Москва

*Ivanov.Maxim@bsu.edu.ru, manohin@bsu.edu.ru, anastasiia.misis@gmail.com*

Кремний является традиционным легирующим элементом для жаропрочных титановых сплавов. Было показано [1], что бинарные сплавы титана с кремнием в случае создания литых изделий по комплексу механических свойств превосходят классические промышленные сплавы титана (технически чистый титан и сплав ВТ6). Совместное легирование кремнием и углеродом с использованием традиционного литья позволяет создать сплав с очень высокой твердостью (400 HV) и коррозионной стойкостью такой же, или даже немного лучше, чем у технически чистого титана [2].

В настоящем исследовании были поставлены две задачи: оценить перспективу формирования стабильного к процессам рекристаллизации наноструктурированного состояния в бинарном сплаве титан-кремний, а также изучить кристаллическую структуру силицидов в наноструктурированном состоянии сплава.

Наноструктурированное состояние сплава Ti-0,7 вес.% Si со средним размером глобулярных элементов зеренно-субзеренной смеси  $276 \pm 7$  нм было получено теплой продольной прокаткой в калибрах при 873 К. В процессе теплой деформации и последующего отжига при 823 К в сплаве Ti-0,7Si выделяются силициды. Частицы отчетливо наблюдаются методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии, а также определяются по распределению кремния. Расчет методом случайных секущих показал, что средний размер частиц силицидов составил  $35 \pm 4$  нм. Обнаружено, что силициды обладают формой, близкой к сферической. Расчеты показывают, что глобулярные полностью некогерентных матрице титана частицы силицидов, хаотично распределенные и ориентированные, являются эффективными стабилизаторами микроструктуры сплава относительно роста субмикронного зерна при температурах до 900 К.

Методом высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии установлено, что силициды обладают гексагональной решеткой (пространственная группа P63/mcm). Это соответствует стехиометрии соединения  $Ti_5Si_3$ . Наблюдение данного силицида в равновесии с твердым раствором кремния в титане в температурном интервале до 873 К находится в согласии с более ранними работами [3, 4] и является основой для уточнения диаграммы состояния бинарной системы титан-кремний.

*Работа проводилась в рамках государственного задания вузам № 2014/420-330 Минобрнауки РФ.*

### **Литература**

1. J. Zhu, A. Kamiya, T. Yamada, A. Watazu, W. Shi, K. Naganuma, Effect of Silicon Addition on Microstructure and Mechanical Properties of Cast Titanium Alloys // Materials Transactions. - 2001. – Vol. 42. – pp. 336–41.
2. Raghunandan Ummethala, Florian Despong, Michael Gelinsky, Bikramjit Basu. In vitro corrosion and mineralization of novel Ti–Si–C alloy // Electrochimica Acta. – 2011. – Vol. 56. – pp. 3809–3820.
3. L. Chumbley, B. Muddle, H. Fraser, The crystallography of the precipitation of Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> in Ti–Si alloys // Acta Metallurgica. – 1988. – Vol. 36. – pp. 299–310.
4. D.O. Poletaev, A.G. Lipnitskii, A.I. Kartamyshev, D.A. Aksyonov, E.S. Tkachev, S.S. Manokhin, M.B. Ivanov, Yu. R. Kolobov, Ab initio-based prediction and TEM study of silicide precipitation in titanium // Computational Materials Science. – 2014. – Vol. 95. – pp. 456–463.

### **ОЦЕНКА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

Тютин М.Р.<sup>1</sup>, Ботвина Л.Р.<sup>1</sup>, Солдатенков А.П.<sup>1</sup>, Токарь А.А.<sup>2</sup>,  
Рыбальченко О.В.<sup>1,2</sup>, Добаткин С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

<sup>2</sup>*НИТУ «МИСис», Москва*  
*tyutin@imet.ac.ru*

Известно, что интенсивная пластическая деформация (ИПД) сталей различного класса приводит к значительному повышению прочности при удовлетворительной пластичности и повышению различных эксплуатационных свойств. Однако влияние ИПД низкоуглеродистых сталей на трещиностойкость исследовано мало.

Задача оценки трещиностойкости ультрамелкозернистых (УМЗ) материалов осложняется трудностями получения заготовок достаточного размера для изготовления стандартных образцов, используемых при определении этой характеристики механики разрушения, что требует развития методики испытаний малогабаритных образцов. В работе [1] авторы указывают, что корректность применимости подходов линейной механики разрушения трудно соблюсти на малоразмерных образцах, что обуславливает необходимость развития или модификации существующих методик оценки трещиностойкости.

Данная работа посвящена оценке трещиностойкости стальных образцов с УМЗ структурой. В качестве материала исследования была

взята сталь 20 после улучшения (закалка с температуры 880 °С в воду и высокий отпуск на 600 °С). Равноканальное угловое прессование осуществляли при 400 °С на образцах диаметром 20 мм и длиной 120 мм по маршруту Вс. Угол пересечения каналов инструмента составлял 120°, количество проходов –12, что соответствует истинной степени деформации 8,1. В результате была сформирована зеренно-субзеренная структура со средним размером структурных элементов – 340 нм. Такая ультрамелкозернистая структура обусловила значительное упрочнение (Таблица 1).

Таблица 1. Механические свойства исследуемой стали 20

| Состояние  | $\sigma_{0,2}$ , МПа | $\sigma_B$ , МПа | $\delta$ , % | $K_Q$ , МПа $\cdot\sqrt{м}$ |
|------------|----------------------|------------------|--------------|-----------------------------|
| Исходное   | 460                  | 600              | 21           | 38,9 $\pm$ 1,8              |
| После РКУП | 790                  | 871              | 11           | 69,2 $\pm$ 2,9              |

Для оценки трещиностойкости использовали малогабаритные дисковые компактные образцы размером  $\varnothing 20 \times 6$  мм в соответствии со стандартом ASTM E399. Методика была модифицирована с учетом малых размеров образца - датчик раскрытия трещины устанавливали на штоке усталостной установки. В ходе испытаний податливость компенсировалась программно путем вычитания ее значений, полученных для образца без надреза. Предварительную усталостную трещину в вершине надреза зарождали при снижающемся значении размаха коэффициента интенсивности напряжений с целью предотвращения образования зоны пластической деформации в вершине трещины, влияющей на значение трещиностойкости.

В результате испытаний были оценены значения условной трещиностойкости  $K_Q$  и установлено, что сталь 20 с УМЗ структурой обладает повышенной (на 77 %) трещиностойкостью по сравнению с исходным состоянием (Таблица 1).

Полученные результаты отличаются от известных в литературе данных. Так, в работе [2] показано, что интенсивная пластическая деформация приводит к снижению трещиностойкости армко-железа, меди, никеля, перлитной стали.

### Список литературы

1. Pineau A., Benzerga A.A., Pardoen T. Failure of metals III: Fracture and fatigue of nanostructured metallic materials // Acta Materialia. 2016. Vol. 107. pp. 508–544.
2. Hohenwarter A., Pippan R. Fracture and fracture toughness of nanopolycrystalline metals produced by severe plastic deformation // Philos Transact A Math Phys Eng Sci. 2015. Vol. 373. № 2038.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА СПЕКАЕМОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТЯЖЕЛЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ

Сахаров Н.В.<sup>1</sup>, Нохрин А.В.<sup>1</sup>, Болдин М.С.<sup>1</sup>, Чувильдеев В.Н.<sup>1</sup>, Баранов Г.В.<sup>2</sup>,  
Белов В.Ю.<sup>2</sup>, Попов А.А.<sup>1</sup>, Мелехин Н.В.<sup>1</sup>, Сысоев А.Н.<sup>1</sup>, Ланцев Е.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, [pokhrin@nifti.unn.ru](mailto:pokhrin@nifti.unn.ru)

<sup>2</sup>Российский федеральный ядерный центр – Всероссийский научно-  
исследовательский институт технической физики им. академика Е.И.  
Забабихина, Снежинск

В качестве объектов исследования выступали сплавы 95W-3.5Ni-1.5Fe и 90W-7.5Ni-2.0Fe-0.5Co. Порошки получали путем высокоэнергетической механоактивации (ВМА) исходных крупнозернистых порошков W, Ni, Fe и Co в планетарной мельнице. Механоактивация смеси порошков осуществлялась в высокоэнергетической планетарной мельнице АПФ-3 с ускорением мелющих тел 60g (скорость вращения  $V_{\text{ма}}=1450$  об/мин, время механоактивации  $t_{\text{ма}}=20$  мин).

Спекание полученных порошков проводили методом «Spark Plasma Sintering» и методом свободного спекания в водороде. Исследования структуры сплавов проводились методом растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа. Для исследования механических свойств спеченных образцов использовалась методика измерения микротвердости, а также методика релаксационных испытаний, позволяющая определять в испытаниях на сжатие величину предела макроупругости ( $\sigma_0$ ) и предела текучести ( $\sigma_y$ ). Величина коэффициента Холла-Петча определялась по формуле:  $K=(\sigma_y-\sigma_0)d^{1/2}$ .

Показано, что в процессе ВМА происходит измельчение порошков вольфрама от начального размера 3-5 мкм до 80-100 нм с одновременным формированием сильно пересыщенного твердого раствора вольфрама в  $\gamma$ -фазе на основе никеля. Установлено, что после ВМА наночастицы вольфрама имеют структуру «ядро - оболочка», в поверхностном слое которых сформирован пересыщенный твердый раствор никеля в вольфраме, приводящий к асимметричному искажению пиков вольфрама на рентгенограммах.

Установлено, что зависимость плотности механоактивированных мелкозернистых сплавов W-Ni-Fe от температуры спекания имеет немонотонный характер с максимумом, соответствующим оптимальной температуре спекания, обусловленный формированием неравновесного

твердого раствора вольфрама в  $\gamma$ -фазе, приводит к снижению оптимальной температуры спекания сплавов.

Анализ результатов исследований механических свойств показывает, что зависимость предела текучести  $\sigma_y$  от размера зерна  $d$  в координатах  $\sigma_y \cdot d^{1/2}$  может быть интерполирована прямой линией. Это означает, что для исследуемых сплавов выполняется соотношение Холла-Петча:  $\sigma_y = \sigma_0 + K \cdot d^{-1/2}$ . Установлено, что с увеличением размера зерна наблюдается увеличение коэффициента  $K$ . Минимальные значения  $K \sim 0.1-0.3$  МПа $\cdot$ м $^{1/2}$  наблюдаются для сплавов, в которых рост зерна был минимален (наблюдался рост частиц  $\alpha$ -W от начального размера  $\sim 0.1$  мкм до 0.95-1.1 мкм). Максимальные значения  $K \sim 1.6-1.9$  МПа $\cdot$ м $^{1/2}$  наблюдаются для механоактивированных сплавов, в процессе спекания которых наблюдается заметный рост зерна (от начального размера частиц  $\sim 1$  мкм до 50 мкм).

Установлено, что причиной повышения вклада границ зерен (увеличения коэффициента  $K$ ) при росте зерна является наличие пересыщенного твердого раствора вольфрама в  $\gamma$ -фазе. Мигрирующая с большой скоростью межфазная ( $\alpha$ - $\gamma$ )-граница «замедляет» атомы вольфрама, расположенные в  $\gamma$ -фазе. Это приводит к тому, что впереди мигрирующей ( $\alpha$ - $\gamma$ )-границы создается тонкий слой из сильно пересыщенного твердого раствора атомов вольфрама в  $\gamma$ -фазе. Этот «слой» дает дополнительный вклад в повышение  $K$  и частично «компенсирует» уменьшение прочности сплава, связанное с ростом зерна.

*Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ №НШ-7179.2016.8 и Минобрнауки РФ.*

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК Cr, Mo, Nb, V, W НА ВЯЗКОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПЛАВОВ ТИПА ГМ 400**

Цепелев В.С., Конашков В.В., Таушканова А.И., Котельников П.В.,  
Никольченко Н.Н.

*Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Исследовательский  
центр физики металлических жидкостей, Екатеринбург  
v.s.tsepelev@urfu.ru*

Объектом исследования является аморфизирующий расплав на основе железа ГМ 400. Этот сплав используется для получения современных магнитомягких материалов. Технология производства таких материалов предполагает выплавку сплава заданного химического



состава, быструю закалку из жидкого состояния и отжиг, с целью вырачивания нанокристаллов внутри аморфной матрицы.

Цель работы – получение данных о температурных зависимостях кинематической вязкости, и о влиянии на вязкость расплава ряда легирующих добавок. Важность данной цели обусловлена тем, что в настоящее время ведется активный поиск новых легирующих добавок, для рассматриваемых материалов. Новые легирующие добавки нужны для повышения служебных характеристик магнитопроводов, а также для улучшения технологических параметров (например, снижения минимально необходимой для получения аморфной структуры скорости охлаждения).

Первым этапом технологии получения нанокристаллических материалов является выплавка сплава определенного химического состава. По опыту предыдущих работ, известно, что образцы одинакового химического состава, подвергнутые одинаковой термообработке, могут иметь различные свойства. Причина этого состоит в различии ближнего порядка расположения атомов жидкости, из которой были получены соответствующие сплавы. Этот фактор особенно важен для рассматриваемого класса материалов, поскольку структура аморфной ленты практически напрямую наследуется от жидкости. Эта аморфная структура влияет на последующие технологические операции, и в конечном счете на характеристики готовых магнитопроводов.

Об изменениях, происходящих с ближним порядком в жидкости, можно судить, например, по характеру изменений свойств жидкости под влиянием различных факторов, например, температуры. Одним из таких наиболее информативных свойств жидкости является вязкость. Изменения, происходящие в ближнем порядке, приводят к изменению абсолютных значений вязкости. Кроме того, важной особенностью многих сплавов, особенно многокомпонентных, является несоответствие реальных зависимостей вязкости от температуры, теоретически обоснованной экспоненциальной зависимости. Такое несоответствие, чаще всего проявляется в виде изменения энергии активации вязкого течения с изменением температуры. Также могут проявляться аномальные участки на температурных зависимостях и несовпадение кривых нагрева и охлаждения. Дополнительную информацию можно получить на основе анализа зависимости вязкости от времени при постоянной температуре. Важным параметром здесь является стабильность вязкости.

Метод измерения кинематической вязкости – метод крутильных колебаний тигля с расплавом. Использована автоматизированная система сбора данных, полностью исключая влияние «человеческого

фактора» на результаты экспериментов. Пересчет логарифмического декремента затухания колебаний пересчитан в вязкость по формулам Швидковского

Были получены данные о температурных зависимостях кинематической вязкости промышленных сплавов типа ГМ 400 с различными легирующими добавками Cr, Mo, Nb, V, W. По полученным данным были сделаны выводы о влиянии данных добавок на кинематическую вязкость сплавов. Выяснили, что на свойства расплавов влияет не только химический состав образцов, но температурно-временной режим выплавки.

Полученные данные могут быть использованы для оптимизации химического состава и совершенствования технологии производства промышленных аморфных сплавов.

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

### ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТОТВЕРДОГО Fe-Cr-Co СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОГО ПО ТЕХНОЛОГИИ СПЕКАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКОЙ

Алымов М.И.<sup>1</sup>, Устюхин А.С.<sup>1</sup>, Зеленский В.А.<sup>1</sup>, Забелин С.Ф.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, Москва

<sup>2</sup>Забайкальский государственный университет, Чита  
alymov@ultra.imet.ac.ru

Магнитотвердые сплавы системы Fe-Cr-Co, также как и сплавы ЮНДК, являются наноструктурными, поскольку высококоэрцитивное состояние в них обеспечивается формированием в результате спинодального распада сильномагнитных частиц, обогащённых Fe и Co с размером 50 – 80 нм ( $\alpha_1$ -фаза), расположенных в немагнитной (слабомагнитной) матрице, обогащённой Cr ( $\alpha_2$ -фаза) [1]. Порошковая металлургия является одним из наиболее эффективных технологических процессов, обеспечивающих получение изделий с заданными свойствами и формой, при минимальных отходах и малой трудоёмкости. Однако, в отличие от других классов магнитотвердых материалов (для некоторых классов порошковая металлургия являются единственным способом промышленного производства постоянных магнитов) методы порошковой металлургии для сплавов системы Fe-Cr-Co были применены относительно недавно. Ограниченное использование методов порошковой металлургии для производства этих сплавов во многом связано с тем, что в процессе получения, как правило, используются высокие температуры спекания (около 1400 – 1420°C [2,3]), что приводит к повышению энергоёмкости получения материала и более быстрому износу технологического оборудования. Если же понижать температуру спекания, то, как правило, это приводит к ухудшению магнитных свойств из-за более высокой остаточной пористости.

Целью данного исследования являлось изыскание возможности получения беспористых образцов, не прибегая при этом к высоким температурам спекания. Изготовление образцов сплава Fe-26Cr-16Co-2Mo-2W (% масс) проводилось по технологии, включающей в себя спекание при более низких температурах (1100 и 1200 °C) с последующей горячей прокаткой при  $T = 1150$  °C. После прокатки относительная плотность образцов повышалась до ~98%.

Исследование магнитных свойств показало, что образцы, спеченные при 1200 °C обладают значениями остаточной индукции  $B_r \sim 1,2$  Тл и коэрцитивной силой  $H_{св} = 50 - 52$  кА/м, в то время как на образцах, спеченных при 1100 °C, получили значения  $B_r = 0,4 - 0,5$  Тл при таких же

показателях Нсв, несмотря на одинаковую относительную плотность всех образцов после прокатки.

Рентгенофазовый анализ образцов показал наличие выделений нежелательной  $\gamma$ -фазы в образцах, спеченных при 1100 °С, что приводит к снижению Вг. Отмеченная закономерность требует дополнительных исследований.

*Работа была выполнена при поддержке гранта РФФИ 15-03-04769-а.*

### **Литература**

1. Либман М.А. Материаловедение, 2010, 9, 58-64.
2. Алымов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев И.М., Юсупов В.С., Устюхин А.С. Физика и химия обработки материалов, 2011, 3, 34-38.
3. Миляев И.М., Алымов М.И., Юсупов В.С., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Миляев А.И. Изв. вузов "Порошковая металлургия и функциональные покрытия", 2011, 4, 54.

### **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ КРИОГЕННО ПРОКАТАННОЙ ЛАТУНИ Cu-30Zn**

Мышляев М.М.<sup>1,2,3</sup>, Конькова Т.Н.<sup>1</sup>, Валеев И., Миронов С.Ю.<sup>4</sup>,

Корзникова Г.Ф.<sup>1</sup>, Корзников А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт проблем сверхпластичности металлов Уфа, korznikova@anrb.ru*

<sup>2</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова, Москва*

<sup>3</sup>*Институт физики твердого тела, Черноголовка, tr-mmm@yandex.ru*

<sup>4</sup>*Университет Тохоку, Сендай, Япония, s-72@mail.ru*

В данной работе исследовался отклик микроструктуры на электроимпульсную обработку в образцах криогенно прокатанной Cu-30Zn латуни. В качестве материала исследования использовалась латунь Л70. Высокое содержание цинка в этом материале (30%) обеспечивает одно из самых низких значений энергии дефекта упаковки среди конструкционных материалов (20 МДж/м<sup>2</sup>). Считается, что подвижность дислокаций в подобных материалах является низкой и, как следствие, пластическое течение сопровождается формированием деформационных полос и механическим двойникованием. Предполагалось, что криогенные условия деформации позволят существенно интенсифицировать данные процессы измельчения микроструктуры. Действительно, было установлено, что криогенная прокатка, ведет к формированию субмикроструктуры со средним размером зерен ~0,2 мкм. Однако, к сожалению, данная микроструктура является очень неоднородной и характеризуется значительной объемной долей крупнозернистых остатков исходной структуры. Для получения макроскопически однородной структуры была проведена серия

электроимпульсных обработок с интегральной плотностью тока  $K_j$  в пределах от  $1,29 \times 10^4 \text{ A}^2\text{mm}^{-4}$  до  $2,58 \times 10^4 \text{ A}^2\text{mm}^{-4}$ . Микроструктурные и текстурные исследования проводили с помощью метода дифракции обратно рассеянных электронов (EBSD анализа).

Было показано, что электроимпульсная обработка приводит к рекристаллизации с последующим ростом зерна. Средний размер зерна в рекристаллизованном материале составлял  $0,5 \text{ }\mu\text{m}$ , что свидетельствует о том, что криогенная прокатка в сочетании с электроимпульсной обработкой позволяет получить микроструктуру с ультрамелким зерном в Cu-30Zn латуни. Различия в характере текстуры в образцах подвергнутых электроимпульсной обработке и в образцах после статического отжига позволяют установить механизм рекристаллизации при электроимпульсной обработке.

### **ИЗУЧЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНОЙ СТАЛИ ASTM F138, ПОЛУЧЕННОЙ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ**

Рыбальченко О.В.<sup>1,2</sup>, Токарь А.А.<sup>2,3</sup>, Мартыненко Н.С.<sup>2,3</sup>, Терентьев В.Ф.<sup>1</sup>,  
Просвирнин Д.В.<sup>1</sup>, Еникеев Н.А.<sup>4,5</sup>, Бирбилис Н.<sup>6</sup>, Добаткин С.В.<sup>1,2,3</sup>,  
Эстрин Ю.З.<sup>2,6</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСиС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов,  
Москва

<sup>3</sup>НИТУ «МИСиС», Кафедра металловедения и физики прочности, Москва

<sup>4</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа

<sup>5</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Лаборатория  
механики объемных наноструктурных материалов, Санкт-Петербург

<sup>6</sup>Университет им. Монаша, Мельбурн, Австралия

rybalch@mail.ru

Основным эффектом ультрамелкозернистых материалов после интенсивной пластической деформации является не только значительное повышение прочности при достаточной пластичности, но и возможное одновременное повышение специальных свойств, таких как усталостная прочность с приемлимой коррозионной стойкостью. В работе аустенитная коррозионностойкая медицинская сталь ASTM F138 подвергалась кручению под высоким давлением (КВД) 6 ГПа до 10 оборотов. Уменьшение размера зерна до 45-50 нм в процессе КВД в интервале температур 20 - 400 °С соответственно, и повышения плотности дислокаций привело к повышению механических свойств. Полученная в процессе КВД структура стали ASTM F138 выявила

сильное деформационное упрочнение ( $\sigma_{0,2} = 1800$  МПа при относительном удлинении  $\delta = 11$  %), по сравнению с исходным состоянием ( $\sigma_{0,2} = 200$  МПа,  $\delta = 50$  %). Повышение температуры деформации практически не изменило прочностные характеристики, однако снизило пластичность до  $\delta = 9\%$  при  $200^\circ\text{C}$  и до  $\delta = 1\%$  при  $400^\circ\text{C}$ . Возможно, причиной такого резкого понижения пластичности явилось образование сегрегаций на границах при увеличении температуры КВД до  $400^\circ\text{C}$ , выявленное в [1].

Механические испытания стали ASTM F138 при циклическом нагружении проводили на образцах в исходном состоянии и после КВД при комнатной температуре, режиме наиболее приемлемом по комплексу механических свойств, полученных при испытаниях на одноосное растяжение. Предел выносливости образцов после КВД повысился за счет измельчения структуры и двойникования в аустените в ходе КВД и составил 550 МПа, что более чем в два раза превышает предел выносливости исходного материала – 250 МПа.

Коррозионную стойкость образцов исследовали методом потенциодинамической поляризации. Для проведения потенциодинамических испытаний использовали потенциостат VMP. Сканирование проводили со скоростью равной 1 мВ/с в диапазоне от 150 мВ ниже стационарного потенциала коррозии до 1 В. Расчет  $E_{\text{сог}}$  и  $I_{\text{сог}}$  проводили посредством анализа уравнения Тафеля с помощью специализированного программного обеспечения EC-Lab (Bio-logic).

Коррозионные свойства стали ASTM F 138 в исходном состоянии и после КВД при комнатной температуре практически одинаковы. КВД при повышенных температурах практически не изменяет значения потенциала коррозии  $E_{\text{сог}}$ , а, следовательно, вероятность протекания коррозии остается неизменной. Однако, незначительное увеличение тока коррозии показывает, что скорость коррозии в образцах подвергнутых КВД, будет несколько выше, чем в исходном состоянии, что говорит о некотором снижении коррозионной стойкости по сравнению с исходным состоянием.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-08-00365) и Министерства образования и науки РФ (проект №14.A12.31.0001)*

[1] М.М. Abramova, N.A.Enikeev, R.Z.Valiev, A.Etienne, B.Radiguet, Y.Ivanisenko, X.Sauvage. Grain boundary segregation induced strengthening of an ultrafine-grained austenitic stainless steel. MaterialsLetters 136 (2014) 349–352.

## **О РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОКАТКЕ КАК ЭФФЕКТИВНОМ СПОСОБЕ ИНТЕНСИВНОЙ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА В ДЛИННОМЕРНЫХ ЗАГОТОВКАХ**

Галкин С.П.<sup>1</sup>, Добаткин С.В.<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС», Кафедра обработки металлов давлением, Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСиС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов, Москва

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
glk-omd@yandex.ru

Одними из перспективных методов повышения свойств металлических материалов являются методы интенсивной пластической деформации (ИПД) за счет эффективного измельчения зерна при пониженной температуре, повышенных давлениях и повышенной истинной степени преимущественно сдвиговой деформации. Однако далеко не всегда методы ИПД успешно вписываются в схемы промышленных технологических цепочек. Большой интерес для исследования представляют традиционные методы деформации, такие как сортовая прокатка, ротационная ковка и радиально-сдвиговая прокатка при пониженных температурах, позволяющие получать массивные заготовки с хорошим сочетанием прочности и пластичности.

В последние годы значительно активизировались исследования по измельчению структуры металлов и сплавов в длинномерных объемах с применением радиально-сдвиговой прокатки (РСП) в качестве эффективного средства интенсивной сдвиговой деформации. РСП принципиально отличается от винтовой прокатки углами подачи, что позволяет лучше прорабатывать и измельчать структуру за счет увеличения доли сдвиговой деформации.

Получены положительные результаты на сплавах титана, меди, железа, алюминия, магния и др. Проведение этих работ стало возможным исключительно благодаря созданию в МИСиС серии принципиально новых прокатных мини-станов радиально-сдвиговой прокатки типа 10-30, 14-40, 40-120. Эти станы отличаются компактностью конструкции, простотой рабочего инструмента, финансовой доступностью. Они в наибольшей степени приспособлены для отработки промышленных технологий производства ультрамелкозернистого металла. Вместе с тем, в публикациях на данную тему встречаются не вполне корректные обобщения, когда закономерности структурообразования, выявленные на мини-станах, относятся к винтовой прокатке в целом.

К основным управляющим факторам радиально-сдвиговой прокатки относятся углы подачи  $\beta$  и раскатки  $\delta$ , а также угол конусности  $\alpha$  зоны обжатия заготовки по диаметру. Практически реализуемый диапазон изменения этих факторов охватывает весьма широкие пределы:  $\beta=2-30^0$ ;  $\delta=0-60^0$ ;  $\alpha=1,5-45^0$ . Наиболее значимым фактором является угол подачи. Деформационное воздействие прокатки на металл может широко варьироваться. От разрыхления и даже разрушения осевой зоны заготовки при прошивке в трубопрокатных станах на малых углах подачи ( $\beta=2-12^0$ ), до интенсивного уплотнения материала и измельчения структуры в станах РСП при больших углах подачи ( $\beta=18-24^0$ ). Конструкция мини-станов РСП воплощает опыт многолетних исследований и оптимизирована для реализации процесса интенсивной сдвиговой деформации с получением высокой плотности материала и мелкодисперсной структуры металла по сечению заготовки. Этому условию соответствует весьма узкая область факторного пространства:  $\beta=18-20^0$ ;  $\delta=10-20^0$ ;  $\alpha=10\pm 2,5^0$ . Именно к этой конкретной области, а не в общем к винтовой прокатке, относятся практически все известные на сегодня результаты по использованию РСП в качестве способа интенсивной сдвиговой деформации с получением ультрамелкозернистой структуры.

В докладе обсуждаются примеры измельчения структуры при радиально-сдвиговой прокатке на мини-станах на титановых [1] и магниевых [2] сплавах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Госконтракт №14.А12.31.0001).*

[1]. Lopatin N.V., Salishchev G.A., Galkin S.P. Mathematical modeling of radial-shear rolling of the VT6 titanium alloy under conditions of formation of a globular structure. Russian Journal of Non-Ferrous Metals. 2011. Т. 52. № 5. С. 442-447.

[2]. Dobatkin S., Estrin Yu., Galkin S., Serebryany V., Diez M., Martynenko N.S., Perezhogin V. Microstructure, texture and mechanical properties of pure Mg and magnesium alloy Mg-Al-Zn-Mn after radial-shift rolling. Abstracts of The International Conference “Advanced Materials Week – 2015” (AMW 2015). Section 1. The International Workshop on the structure and mechanisms of plasticity of advanced magnesium alloys and related materials. June 15-16, 2015, Togliatti, Russia, p. 20.



**ОБ ОБОБЩЕННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ  
ФИЗИКО-МЕХАНО-ВРЕМЕННЫХ СВОЙСТВ ОБЪЕМНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ СО СЛОЖНОЙ  
РЕОЛОГИЕЙ**

Федоровский Г.Д.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Россия  
g.fedorovsky@spbu.ru*

Одной из важнейших проблем механики деформируемых сред является разработка эффективных макроскопических моделей функциональных, определяющих деформативных и прочностных свойств линейных и нелинейных упруговязкопластических, изотропных и анизотропных сред с различным гетерогенным строением. Моделей применимых для адекватного и быстрого планирования оптимальных технологических процессов изготовления, проектирования изделий из них, оценки и рационального выбора условий кратковременной или длительной эксплуатации последних. С учетом кардинального изменения структуры и наноструктуры в процессах. Традиционные способы моделирования во многих случаях принципиально не позволяют полноценно описать свойства сред, особенно, временные и другие эффекты их «памяти».

В данной работе рассмотрено развитие и обобщение автором нового перспективного моделирования для объемных материалов, базирующееся на концепции обобщенного времени («эндохронного» подхода, с собственным, внутренним временем). Оно основано на его личных разработках и разработках других исследователей, физиков и механиков (Александрова, Бугакова, Вакуленко, Валаниса, Гольдмана, Журкова, Ильюшина, Лазуркина, Максимова, Уржумцев, Шэпери и многих иных). Позволяет единым инвариантным образом унифицировать механические свойства сред при различных физико-химико-механических воздействиях: температуры, радиации, агрессивных сред, изменении структуры (старения), механической нелинейности и т.п.

Показано построение и использование для монотонных и немонотонных процессов деформирования «горизонтальных» и «вертикальных» безразмерных масштабов времени. Простых (с одной переменной), сложных (с несколькими переменными) и функционального (наследственного, интегрального вида) масштабов,

которые могут зависеть от лабораторного времени, параметров структуры и физико-химико-временных воздействий. Вертикальный масштаб позволяет преобразовывать (увеличивать и уменьшать умножением на него) ординату функции (точек, «пределов») упруговязкопластичности (ползучести или релаксации), диаграммы деформирования с постоянной скоростью, кривой долговечности. Горизонтальный (увеличивающий, уменьшающий) масштаб необходим для преобразования абсциссы функции (точек): лабораторного (либо предварительно обобщенного по одному из параметров) времени. Применение двойного масштабирования позволяет трансформировать исходную определяющую функцию, измеренную при определенных параметрах структуры, технологии изготовления или температуры, – во всякую другую (при других параметрах). Горизонтальное преобразование (например, температурно–временное) дает возможность построить обобщенную определяющую зависимость в значительно большем интервале времени, чем интервал базового, экспериментального окна. В частности делает возможным осуществлять прогнозирование длительного поведения среды (на 10, 20, 30 и более лет) по данным кратковременных (минуты, часы) испытаний. Масштабы являются физическими, структурными, фазовыми параметрами среды. В местах физических переходов на зависимостях масштабов от этих параметров наблюдаются заметные изменения.

Приведены примеры моделей и их применения для различного строения объемных изотропных и анизотропных, полимерных, стекло-полимерных, фуллерен-полимерных, керамических, пиротехнических и металлических материалов и наноматериалов.

*Благодарности. Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ: 14-01-00823 и гранта Правительства РФ по Постановлению 220, Договору 14.В.25.31.0017.*

**ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1560 ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ  
ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ**

Красношейкин В.А., Скрипняк В.А., Козулин А.А., Москвичев Е.Н.

*Томский государственный университет, Томск*

*volodia74ms@yandex.ru*

В работе представлены результаты исследования влияния интенсивной пластической деформации (ИПД), реализованной по схеме ортогонального равноканального углового прессования (РКУП) по маршруту  $B_c$  при повышенных температурах, на структуру и физико-механические свойства легкого конструкционного алюминиевого сплава марки 1560. Этот сплав получил широкое применение в авиационной, автомобильной и космической промышленности. Изменение его физико-механических свойств в результате модификации внутренней структуры до нано- и ультрамелкозернистого (УМЗ) состояний дает возможности для повышения эффективности работы деталей ответственных механизмов в различных условиях эксплуатации.

Химический элементный и рентгеноструктурный анализ показали, что, не смотря на высокую температуру прессования и большие степени пластических деформаций, в процессе обработки исследуемого сплава не происходит побочных химических реакций и фазовых превращений. Определено появление внутренних упругих напряжений, что может внести вклад в общее напряжено-деформированное состояние при последующих этапах исследований. С использованием метода рентгеновской томографии проводилась оценка дефектности внутренней структуры, определения пористости, наличия микротрещин, пустот в объеме обработанных материалов. Соблюдение оптимальных режимов ИПД позволило получить свободную от макро- и микродефектов УМЗ-структуру сплава.

Исследования структуры и текстуры материала до и после обработки проводили с использованием анализа картин дифракции отраженных электронов. Структура исходного крупнокристаллического сплава 1560 представлена бимодальным распределением размеров зерен в диапазоне от 2 до 400 мкм, при среднем размере зерна 50 мкм. После четырех проходов РКУП при оптимальном режиме, в объеме образца формируется более однородная УМЗ-структура со средним размером зерна 3 мкм. При обработке прямых полюсных фигур видно, что в состоянии поставки наблюдается симметричная кубическая текстура с рассеянием вдоль  $Y$ , которая в результате РКУП сменяется текстурой

{110} <001>, симметричной относительно X. Перпендикулярное им направление в исходном состоянии имеет отчетливую кубическую составляющую, которая после обработки размывается.

Измерение микротвердости исследуемого материала показало, что после РКУП происходит ее увеличение во всем объеме образцов. Однако величины микротвердости изменяются в осевом и ортогональных оси направлениях. После четырех проходов микротвердость увеличивается в среднем на 50-60 %, а её максимальная величина достигает 1600 МПа, при исходной не превышающей 1000 МПа. В головной части образцов микротвердость несколько выше (до 10 %) по сравнению со средним значением. Отклонение микротвердости от средних значений в центральной части образца, как вдоль оси, так и в поперечном направлении, находится в пределах 10 %.

Результаты экспериментов по одноосному растяжению плоских образцов в форме двусторонних лопаток при скорости деформации  $10^{-3}$  1/с., показывают, что после четырех проходов РКУП происходит увеличение условного предела текучести с 150 до 270 МПа и предела прочности с 320 до 460 МПа. Максимальное значение предельной деформации до разрушения при одноосном растяжении уменьшается с 0.25 до 0.16.

Представленные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при обработке ИПД алюминиевого сплава 1560 по схеме РКУП уже после четырех проходов происходит уменьшение средних размеров зерна во всем объеме образцов и значительное изменение их физико-механических свойств.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-5914.2016.1.*

## **МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БИОИНЕРТНЫХ СПЛАВОВ**

Шаркеев Ю.П.<sup>1,2</sup>, Ерошенко А.Ю.<sup>1</sup>, Данилов В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск

<sup>2</sup>Томский политехнический университет, Томск

sharkeev@ispms.tsc.ru

Сплавы на основе титана, циркония и ниобия являются перспективными материалами для широкого применения в качестве материалов для медицинских имплантатов. Подавляющее большинство имплантатов изготавливают из технически чистого титана или сплава ВТ6.

Однако биологически совместимый чистый титан уступает по прочности, износостойкости и стойкости к усталостным нагрузкам титановым сплавам, например, ВТ6, который в отличие от чистого титана ВТ1-0 содержат токсичные для организма алюминий и ванадий. Аналогичная ситуация имеет место и с цирконием, например, сплав Э110. При хорошей биологической совместимости он не удовлетворяет требованиям по износостойкости и циклической долговечности. Сплавы медицинского назначения должны обладать не только высоким уровнем прочностных свойств (пределы текучести, прочности и выносливости, циклическая долговечность), но и низким модулем упругости. Модуль упругости у титана и титановых сплавов находится в пределах 100-120 ГПа, что значительно выше модуля упругости костной ткани (15-55 ГПа). Поэтому перспективным направлением в области медицинского материаловедения является применение биоинертных  $\beta$ -титановых сплавов с низким модулем упругости. Известно, что легирование титана ниобием до 40-45 мас.% позволяет уменьшить модуль упругости до 55 ГПа, но при этом происходит снижение прочностных характеристик. Повысить уровень указанных характеристик можно за счет формирования ультрамелкозернистого (УМЗ) состояния. Перевод структуры в УМЗ состояние может значительно менять деформационное поведение материала и характер его разрушения.

В работе проведено исследование микроструктуры и деформационного поведения сплавов на основе титана, циркония и ниобия в УМЗ состоянии: технически чистый титан марки ВТ1-0, сплав Ti-40% мас.Nb и сплав Э110 (Zr-1% мас.Nb). Для получения УМЗ состояния в указанных материалах применяли комбинированный метод абс-прессования с многоходовой прокаткой при комнатной температуре и последующего дорекристаллизованного отжига. В результате такой двухэтапной деформационной обработки в исследуемых сплавах была сформирована ультрамелкозернистая структура со средним размером структурных элементов менее 0,3 мкм.

Сформированная в результате двухэтапной интенсивной пластической деформации УМЗ микроструктура в сплавах обеспечивает высокий уровень механических свойств (предел прочности, предел текучести, микротвердость) при сохранении исходного уровня модуля упругости.

В процессе растяжения производилась регистрация полей локальных деформаций методом двухэкспозиционной спекл-фотографии

для титана ВТ1-0 и сплава циркония Э110. Пластическая деформация для данных материалов протекает локализовано на макроскопическом уровне и имеет автоволновую природу. Общим для них является тот факт, что на стадии предразрушения коллапс автоволны локализованной деформации развиваются в основном после потери глобальной устойчивости пластического течения. Это явление более выражено у УМЗ титана, где локальная и глобальная потеря устойчивости пластического течения полностью совпадают. В циркониевом сплаве стадия предразрушения начинается до момента достижения максимального значения деформирующего напряжения.

*Работа выполнена в рамках Программ фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013-2020 годы, Президиума РАН, программа 35.*

**МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ**  
**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

**ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КРУПНО- И НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ**

Колобова А.Ю.<sup>1,3</sup>, Манохин С.С.<sup>2,4</sup>, Гольшев А.А.<sup>2</sup>, Молодец А.М.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт структурной макрокINETики и проблем материаловедения РАН, Черноголовка*

<sup>2</sup>*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка*

<sup>3</sup>*НИТУ «МИСиС», Москва*

<sup>4</sup>*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород*  
*anastasiia.misis@gmail.com*

В докладе представлены результаты исследования изменения структуры и фазового состава титана при ударно-волновом воздействии (УВВ) до давлений 40 ГПа и последующей разгрузке. В работе использовался технически чистый титан марки ВТ1-0 (0.01 мас.%Al, 0.004C, 0.003N, 0.143O, 0.0008H, 0.12Fe, 0.002Si). Из прутков диаметром 6 мм, полученных по комбинированной технологии, включающей поперечно-винтовую прокатку в сочетании с традиционными способами механико-термической обработки и обеспечивающей получение образцов со средним размером зерен ~250 нм [1], нарезались диски толщиной около 0.5 мм и отжигались при температурах в интервале 623–1143 К. Это позволило сформировать в исходных образцах структуру с различным размером зерен в интервале от 0.2 до 70 мкм. Ступенчатое ударно-волновое нагружение образцов и их последующее сохранение проводили с использованием специальной техники сохранения, подробно описанной в [2,3].

Методами просвечивающей и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа исследованы микроструктура и фазовый состав исследуемого материала до и после ударно-волнового воздействия. Установлено, что при ударно-волновом воздействии на образцы титана с размером зерен 0.4–70 мкм наблюдается фрагментация исходных зерен. Показано, что для состояния с размером зерен ~200 нм и менее изменения структуры при УВВ не наблюдается. Измельчение структуры имеет место в образцах с размером зерен, начиная с 0.4–1.0 мкм. Эффект уменьшения (фрагментации) размера зерен для исходного зерна  $d \sim 70$  мкм составляет 200 крат. С увеличением размера зерен в исходной структуре микроструктура

становится преимущественно ламелярной (с длиной ламелей порядка 1 мкм и шириной  $\sim 200$  нм) и существенно неоднородной.

Исследование фазового состава выявило появление рефлексов  $\omega$ -фазы (фаза высокого давления в титане). Значения параметров  $\omega$ -фазы удовлетворительно совпадают с соответствующими в международной базе данных ICDD.

1. Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями // Российские нанотехнологии, 2009, Т. 4, № 9-10, С. 19-31.
2. Молодец А.М., Гольшев А.А., Шульга Ю.М. Полиморфные превращения наноструктурированного анатаза ( $\text{TiO}_2$ ) при воздействии высоких давлений ударного сжатия // ЖТФ. 2013. Т. 83. В. 7. С. 100–107.
3. Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Колобова А.Ю., Кудимова Ю.А., Гольшев А.А., Молодец А.М., Бетехтин В.И., Андриевский Р.А. Дробление зёрен и изменения фазового состава крупно- и нанокристаллического титана в результате ступенчатого ударно-волнового воздействия. Письма ЖТФ, 2016, том 42, вып. 18, С. 63–71

## **ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ ТИТАНОВОГО СПЛАВА С УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ**

Модина Ю.М.<sup>1</sup>, Валиев Р.Р.<sup>1,2</sup>, Шафранов П.Г.<sup>1</sup>, Ломакин И.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Уфимский государственный авиационный технический университет,  
Институт физики перспективных материалов, Уфа*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург  
modina\_yulia@mail.ru*

На современном этапе развития машиностроения возникает потребность повышения механических, конструкционных и функциональных свойств титановых сплавов. Наиболее эффективным способом повышения физико-механических свойств является создание в них ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры, используя методы интенсивной пластической деформации (ИПД), в частности равноканальное угловое прессование (РКУП) и интенсивную пластическую деформацию кручением (ИПДК). Однако высокопрочные ультрамелкозернистые титановые сплавы обладают низкой технологической пластичностью. Данная работа посвящена исследованию повышения механических свойств и достижению оптимального сочетания прочности и пластичности УМЗ титанового сплава ВТ6 за счет подбора режимов ИПД обработки.



Исходный материал –  $(\alpha+\beta)$ -титановый сплав Ti-6Al-4V (BT6). Формирование УМЗ структуры в заготовке из сплава BT6 диаметром 20 мм и толщиной 2 мм проводили по ранее разработанной технологии интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК) по режиму: 10 оборотов при 20 °С (скорость – 0,2 об/мин), где  $\varepsilon = 10,8$ . Далее проводили отжиги по следующим режимам: 1) 2 часа при  $T = 500$  °С; 2) 2 часа при  $T = 550$  °С; 3) 1 час при  $T = 600$  °С; 4) 1 час при  $T = 650$  °С; 5) 30 мин при  $T = 700$  °С. Также для формирования УМЗ структуры заготовку из сплава BT6 подвергали РКУП на оснастке с углом пересечения каналов  $\varphi=120^\circ$ , 8 проходов по маршруту В<sub>с</sub>, при  $T = 700$  °С и последующей экструзии при  $T=300$  °С, затем отжиг для снятия внутренних напряжений при  $T = 500$  °С в течение 1 часа.

На основании проведенных исследований показана возможность достижения высокой прочности наряду с удовлетворительной пластичностью УМЗ сплавов за счет вариации режимов интенсивной пластической деформации и термической обработки.

## **ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ ТЕКСТУРЫ НА МИКРОСТРУКТУРУ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЯ ПОСЛЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Комкова Д.А., Антонова О.В., Волков А.Ю.

*Институт физики металлов им. М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург  
komkova\_d@imp.uran.ru*

Магний и его сплавы представляют особый интерес для применения в автомобильной, аэрокосмической технике и электронной промышленности. Однако возможности потенциального применения магния сильно ограничены плохой обрабатываемостью и малой пластичностью при комнатной температуре, что связано с ограниченным числом систем скольжения в ГПУ-решётке. Существенно улучшить механические свойства материала можно за счёт создания мелкозернистой или ультрамелкозернистой структуры методами мегапластической деформации (МПД).

Целью данной работы являлось изучение текстуры, структуры и механических свойств магния после МПД. На первом этапе МПД из исходных образцов методом поперечного выдавливания были получены ленты толщиной 1 мм (истинная деформация составила  $\varepsilon \sim 3.9$ ). На втором этапе деформации эти ленты были прокатаны до фольг различной толщины. Суммарная истинная деформация фольги толщиной 10 мкм составила  $\varepsilon \sim 8.5$ . Деформация осуществлялась при комнатной температуре.

Для проведения экспериментов из центральной части магниевого слитка были вырезаны три образца. Вследствие анизотропии структуры слитка, в исходном состоянии все три образца имели разную ориентировку зёрен по отношению к нагрузке. В образце 1 наблюдалась острая текстура базиса. В образце 2 имелся практически весь набор возможных ориентировок в ГПУ-материалах. Типичная для поликристаллического магния дифрактограмма с сильной линией (101) наблюдалась в образце 3.

В результате деформации методом поперечного выдавливания наблюдается измельчение исходной структуры приблизительно на три порядка: от 7 мкм до 3-5 мкм. Степень измельчения зависит от первоначальной ориентировки зерен по отношению к нагрузке. Наименьший размер зерна был достигнут в ленте, полученной из образца 3, и составил 400 нм. В процессе дальнейшей деформации прокаткой при комнатной температуре не удалось достичь значительного измельчения зерна. Для фольг толщиной 150 мкм, полученных из образцов 1 и 3, и для фольги 10 мкм средний размер составляет 5 мкм. Независимо от первоначальной ориентировки зёрен по отношению к нагрузке, после деформации во всех образцах формируется преимущественная текстура базиса (001).

В целом, прочностные характеристики как лент, так и фольг соответствуют известным литературным данным. Так, в ходе механических испытаний ленты, изготовленной из образца 1, получены следующие значения: предел текучести  $\sigma_{0.2} = 132$  МПа, предел прочности  $\sigma_B = 161$  МПа. Наибольшее значение пластичности зафиксировано у ленты, изготовленной из образца 3: удлинение до разрыва составило 16 %. Удлинение фольги толщиной 150 мкм составило 20.5 % при скорости растяжения  $7 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>-1</sup>, что превышает приведённые в литературе данные.

Полученные результаты могут быть использованы в биологии и медицине при создании мембран, в энергетике для изготовления магневых батарей и в транзистентной электронике для изготовления биосовместимых датчиков и других приборов контроля.

*Работа выполнена в рамках государственного задания ФАНО России (тема «Деформация», № 01201463327) и при финансовой поддержке проекта УрО РАН №15-17-2-11.*

**СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И  
БИОСОВМЕСТИМОСТЬ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО  
МАГНИЕВОГО СПЛАВА WE43, ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ  
МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Лукьянова Е.А.<sup>1,2</sup>, Мартыненко Н.С.<sup>1</sup>, Анисимова Н.Ю.<sup>3</sup>,  
Киселевский М.В.<sup>3</sup>, Горшенков М.В.<sup>1</sup>, Юрченко Н.Ю.<sup>4</sup>, Рааб Г.И.<sup>5</sup>,  
Юсупов В.С.<sup>2</sup>, Салищев Г.А.<sup>4</sup>, Добаткин С.В.<sup>1,2</sup>, Эстрин Ю.З.<sup>1,6</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСис», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов,  
Москва

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>3</sup>Российский онкологический научный центр им. Н.Н. Блохина, Москва

<sup>4</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, Белгород

<sup>5</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа

<sup>6</sup>Университет им. Монаша, Мельбурн, Австралия

[helenelukyanova@gmail.com](mailto:helenelukyanova@gmail.com)

В настоящее время магниевые сплавы рассматриваются как перспективные материалы для создания имплантатов, применяемых в остеосинтезе, которые могли бы полностью метаболизироваться организмом, не оказывая при этом патологического воздействия на окружающие ткани и организм в целом. Однако остаются проблемы, затрудняющие широкое применение магниевых сплавов, в частности, это касается недостаточности физико-механических свойств и контроля скорости биокоррозии, которая, как правило, сопровождается выделением водорода и изменением pH окружающей среды. Как известно, методы интенсивной пластической деформации (ИПД) позволяют получать ультрамелкозернистую структуру сплавов, обеспечивая тем самым высокие механические и коррозионные свойства. В работе изучено влияние различных методов ИПД на микроструктуру, механические свойства и биосовместимость в условиях *in vitro* магниевого сплава WE43 системы Mg-Y-Nd-Zr.

Деформацию осуществляли методами ротационнойковки (РК), равноканального углового прессования (РКУП) и мультиосевой деформации (МД). Исследование микроструктуры сплава WE43 с исходным размером зерна в недеформированном состоянии ~100 мкм показало, что после ИПД во всех случаях формируется ультрамелкозернистая структура с размером зерна ~0,5-1 мкм, в которой также присутствуют включения интерметаллической фазы, богатой редкоземельными металлами, размером ~ 0,3 мкм. Однако после РК в структуре наблюдали двойники деформации и повышенную плотность дислокаций. ИПД обеспечивает значительное повышение прочностных

характеристик сплава. После гомогенизации сплав имеет предел прочности  $\sigma_B = 220$  МПа, предел текучести  $\sigma_{0,2} = 150$  МПа при относительном удлинении  $\delta = 10,5\%$ . В случае РК –  $\sigma_B = 415$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 285$  МПа,  $\delta = 7,0\%$ ; РКУП –  $\sigma_B = 300$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 260$  МПа,  $\delta = 12,4\%$ ; МД –  $\sigma_B = 300$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 210$  МПа,  $\delta = 17,2\%$ . Таким образом, РКУП и МД способствуют также повышению пластичности, а РК обеспечивает наиболее высокие прочностные свойства.

Испытания на биосовместимость осуществляли в условиях *in vitro* при инкубации как, недеформированного, так и ИПД образцов сплава в взвеси эритроцитов (индуцированный гемолиз), молекулярных лейкоцитов (цитотоксичность) и культуре мультипотентных мезонхимальных стромальных клеток (ММСК) (цитокондуктивность). Деформационная обработка сплава приводила к замедлению индуцированного гемолиза, особенно после МД, по сравнению с недеформированным состоянием. Снижению цитотоксического эффекта способствовали РКУП и МД, однако в меньшей степени это проявлялось для образцов сплава после РК. Наименее выраженный цитопатогенный эффект на ММСК оказывали образцы сплава после РКУП и МД, в то время как образцы недеформированного сплава и после РК подавляли пролиферацию клеток, способствуя наибольшему защеачиванию среды культивирования. Оценка скорости биodeградации сплава в сыворотке крови эмбриональных телят показала, что наиболее выраженные деструктивные изменения происходят в сплаве после РК, а наименьшую потерю массы наблюдали у образцов сплава после РКУП и МД.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Госконтракт №14.А12.31.0001).*

## **ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА2-1пч ПОСЛЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ**

Мартыненко Н.С.<sup>1</sup>, Лукьянова Е.А.<sup>1,2</sup>, Серебряный В.Н.<sup>2</sup>, Горшенков М.В.<sup>1</sup>, Морозов М.М.<sup>2</sup>, Юсупов В.С.<sup>2</sup>, Добаткин С.В.<sup>1,2</sup>, Эстрин Ю.З.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов, Москва

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>3</sup>Университет им. Монаша, Мельбурн, Австралия

*nata\_roug@mail.ru*

В настоящее время множество работ сосредоточено на изучении магниевых сплавов, полученных интенсивной пластической деформацией (ИПД), при которой формируется ультрамелкозернистая структура, и



значительно повышаются механические свойства. Чаще всего для этих целей применяются такие методы ИПД, как равноканальное угловое прессование и кручение под высоким давлением. Однако большой интерес для исследования также представляют традиционные методы деформации, к которым относятся ротационная ковка и мультиосевая деформация, позволяющие получать массивные заготовки с хорошим сочетанием прочности и пластичности.

В настоящей работе изучено влияние деформации методом ротационной ковки на механические свойства промышленного магниевых сплава МА2-1пч. Ротационная ковка осуществлялась на ротационно-ковочной машине РКМ31 на прутках диаметром 20 мм, которые были предварительно гомогенизированы при температуре 525°C с выдержкой в течение 8 часов. Деформация проводилась с постепенным понижением температуры деформации от 400 до 200°C и одновременным повышением истинной степени деформации до  $\varepsilon = 2,77$ .

Деформация методом ротационной ковки приводит к существенному упрочнению сплава МА2-1пч по сравнению с исходным состоянием. В целом, увеличение степени деформации приводит к повышению прочностных характеристик при одновременном снижении пластичности сплава. Однако, в случае ковки при температуре 350°C и степени деформации  $\varepsilon = 2,77$  происходит увеличение пластичности относительно исходного, недеформированного состояния. Наилучшее соотношение прочности и пластичности также было получено после ротационной ковки при 350°C и степени деформации  $\varepsilon = 2,77$ . Предел прочности в этом случае составил  $\sigma_B = 380$  МПа, предел текучести  $\sigma_{0,2} = 330$  МПа при относительном удлинении  $\delta = 12,5\%$  по сравнению с исходным состоянием с  $\sigma_B = 280$  МПа,  $\sigma_{0,2} = 220$  МПа,  $\delta = 10,2\%$  соответственно.

Исследование микроструктуры методом оптической микроскопии показало, что упрочнение сплава после ротационной ковки происходит в результате измельчения исходного зерна в основном за счет интенсивного двойникования. С увеличением степени деформации средний размер зерна уменьшается с 16,8 мкм до 7,8 мкм. Расстояние между границами, включающее в себя расстояние между границами фрагментов зерна, а также расстояние между границами двойника, в этом случае составляет 2,6 мкм. С понижением температуры ковки и повышением степени деформации плотность двойников деформации увеличивается. Для максимальной истинной степени деформации  $\varepsilon = 2,77$  плотность двойников превышает 70%.

Согласно результатам EBSD анализа и просвечивающей электронной микроскопии наиболее активной является система

двойникования {11-21}. Анализ текстуры показал, что понижение температуры и повышение степени деформации приводит к возрастанию количества различных разориентировок и рассеиванию текстуры, что свидетельствует о преимущественном механизме деформации за счет двойникования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Госконтракт №14.А12.31.0001)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ МЕДИ, ЛЕГИРОВАННОЙ СЕРЕБРОМ И ОЛОВОМ**

Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Пискунов А.В., Ланцев Е.А.,  
Шадрина Я.С., Бобров А.А., Смирнова Е.С., Лопатин Ю.Г., Сысоев А.Н.  
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород  
nokhrin@nifti.unn.ru*

В качестве объекта исследований выступала высокочистая медь М00к, а также сплавы систем Cu-Sn (Cu-1Sn, Cu-2Sn, Cu-3Sn) и Cu-Ag (Cu-0.1Ag, Cu-0.25Ag, Cu-0.5Ag), полученные методами индукционного литья с последующей холодной деформацией прокаткой. Суммарная степень деформации составляла 65% и 95%. Концентрация олова и серебра в сплавах не превышала предела растворимости.

Выбор олова и серебра в качестве легирующего элемента обусловлен их повышенной склонностью к образованию зернограницных сегрегаций. Кроме этого, атомный радиус олова ( $a_{\text{Sn}}=0.158 \text{ \AA}$ ) и серебра ( $a_{\text{Ag}}=0.144 \text{ \AA}$ ) больше атомного радиуса меди ( $a_{\text{Cu}}=0.128 \text{ \AA}$ ) что, в соответствии с теорией неравновесных границ зерен [1-2], должно приводить к замедлению процесса зернограницной диффузии в меди и, как следствие, обеспечивать повышение температуры начала рекристаллизации [3] при отжиге сильнодеформированной меди.

Структура сплавов исследовалась с помощью металлографического микроскопа Leica IM DRM, а также растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6490. Измерялась объемная доля рекристаллизованной структуры и средний размер рекристаллизованного зерна в зависимости от температуры и времени отжига. Микротвердость ( $H_{\mu}$ ) сплавов измерялась при помощи твердомера Duramin Struers-5. В ходе эксперимента строилась зависимость микротвердости от температуры отжига. Величина коэффициента Холла-Петча определялась на стадии собирательной рекристаллизации по углу наклона зависимости  $H_{\mu}-1/d^{1/2}$ .

Проведены экспериментальные исследования процесса рекристаллизации при отжиге деформированной меди и сплавов системы Cu-Ag. Показано, что «введение» серебра в медь (до 0.5%) приводит к повышению температуры начала рекристаллизации  $T_1$ , обусловленное повышением энергии активации процесса зернограничной диффузии, от 225°C до 400°C для степени деформации 65%, и от 200°C до 350°C для степени деформации 95%.

Рассчитаны значения энергии активации первичной и собирательной рекристаллизации. Установлено, что легирование мелкозернистой меди серебром (до 0.5%) приводит к повышению энергии первичной рекристаллизации  $Q_{R1}$  от 6.5 кТ<sub>м</sub> до 16.3 кТ<sub>м</sub> для образцов со степенью деформации 65%. Энергия активации  $Q_{R1}$  для образцов подвергнутых деформации до степени 95% оказывается немного меньше и с повышением содержания Ag от 0 до 0.5% увеличивается от 5.9 кТ<sub>м</sub> до 13.8 кТ<sub>м</sub>. Энергия активации  $Q_{R2}$  при этом повышается от 7.9-8.7 кТ<sub>м</sub> до 13.2-13.9 кТ<sub>м</sub> и слабо зависит от степени предварительной деформации.

Введение в высокочистую медь олова (до 3%) приводит к повышению  $T_1$  до 350 °C и до 300 °C для образцов, подвергнутых предварительной деформации прокаткой до 65% и 95%, соответственно. Анализ результатов исследований кинетики первичной рекристаллизации показывает, что легирование высокочистой меди оловом приводит к повышению энергии активации первичной рекристаллизации до 9.6%. Степень деформации, при этом, в пределах экспериментальной погрешности  $\pm 1.5$  кТ<sub>м</sub> не оказывает существенного влияния на  $Q_{R1}$ .

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты №14-08-00089-а, 15-08-09298\_а) и Министерства образования и науки РФ.*

[1] Чуви́льдеев В.Н. Неравновесные границы зерен в металлах. Теория и приложения – М.: Физматлит, 2004, 304 с.

[2] Смирнова Е.С., Чуви́льдеев В.Н. Влияние малых концентраций примеси на диффузионные свойства границ зерен // ФММ, 1999, т.88, № 1, с. 74-79.

[3] Чуви́льдеев В.Н., Смирнова Е.С. Температура рекристаллизации в металлах, содержащих небольшие добавки примеси // ФММ, 2001, т.92, №2, с.14-20.

# ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ Cu-Cr-Zr БРОНЗЫ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Морозова А.И., Беляков А.Н.

Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород  
morozova\_ai@bsu.edu.ru

Исследован сплав низколегированной бронзы химического состава Cu – 0,10% Cr – 0,06% Zr (масс. %) после равноканального углового прессования (РКУП) при температуре 400 °С по маршруту В<sub>С</sub> до различных степеней. Микроструктуру исследовали с помощью картин дифракции обратно-рассеянных электронов, полученных на растровом микроскопе Nova NanoSEM 450. Плотность дислокаций оценили с помощью фотографий микроструктуры, полученных в просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100.

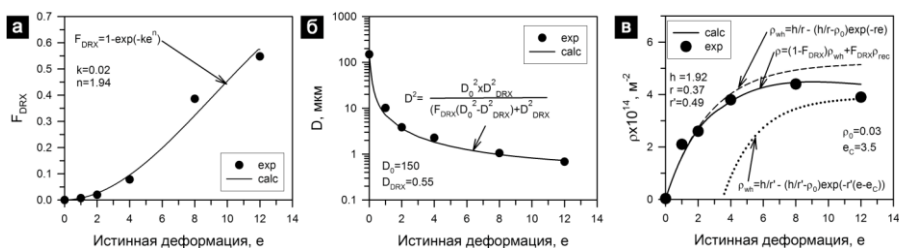


Рис. 1. Моделирование изменения доли рекристаллизованной структуры  $F_{DRX}$  (а), размера зерна  $D$  (б), плотности дислокаций  $\rho$  (в) в процессе РКУП в Cu-Cr-Zr бронзе.

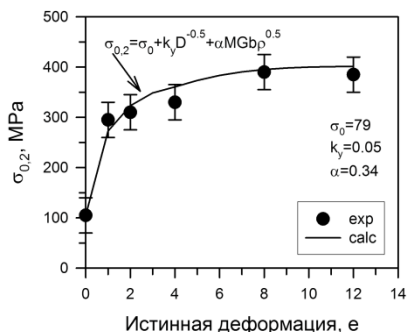


Рис. 2. Моделирование изменения предела текучести  $\sigma_{0,2}$  в процессе РКУП в бронзе.

Изменение предела текучести  $\sigma_{0,2}$  рассмотрели в рамках модифицированного уравнения Холла-Петча:  $\sigma_{0,2} = \sigma_0 + k_y D^{-0.5} + \alpha M G b \rho^{0.5}$ , где  $\sigma_0$ ,  $k_y$ ,  $\alpha$  – константы,  $D$  – средний размер зерна,  $M$  – фактор Тейлора,  $G$  – модуль сдвига,  $b$  – вектор Бюргерса,  $\rho$  – плотность дислокаций.

Изменение среднего размера зерна  $D$  оценили по изменению доли динамически рекристаллизованных зерен  $F_{DRX}$

из допущения, что в исходном состоянии  $F_{DRX}=0$ ,  $D=D_0$ , а в полностью рекристаллизованном состоянии  $F_{DRX}=1$ ,  $D=D_{DRX}$  по следующей формуле:

$$D=(D_0^2 D_{DRX}^2 / (F_{DRX}(D_0^2 - D_{DRX}^2) + D_{DRX}^2))^{0.5} \text{ (Рис. 1 б).}$$

Изменение доли рекристаллизованных зерен оценили при помощи соотношения Джонса-Мела-Аврами-Колмогорова (Рис. 1 а):  $F_{DRX}=1-\exp(-ke^n)$ , где  $e$  – истинная степень деформации. В качестве  $F_{DRX}$  приняли долю зерен размером  $D \leq 2 \mu\text{м}$ .

Изменение плотности дислокаций задали уравнением, описывающим изменение плотности дислокаций в процессе динамической рекристаллизации (Рис. 1 в):  $\rho=(1-F_{DRX})\rho_{wh}+F_{DRX}\rho_{rec}$ , где  $\rho_{wh}$  – изменение плотность дислокаций в процессе упрочнения, заданное уравнением  $\rho_{wh}=h/r-(h/r-\rho_0)*\exp(-re)$ ;  $\rho_{rec}$  – изменение плотность дислокаций в процессе возврата, описанное уравнением  $\rho_{rec}=h/r'-(h/r'-\rho_0)*\exp(-r'(e-e_c))$ , где  $h$ ,  $r$ ,  $r'$ ,  $\rho_0$ ,  $e_c$  – константы.

Данный подход обеспечил хорошее согласие экспериментальных (точки на Рис. 1, 2) и теоретически рассчитанных (линии на Рис. 1, 2) данных изменения доли динамически рекристаллизованных зерен, среднего размера зерна, плотности дислокаций и предела текучести (Рис. 1, 2).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (грант № 14.Y31.16.8446-НШ).*

## ЭФФЕКТ НЕМОНОТОННОГО ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ СПЛАВА СИСТЕМЫ Cu-Cr-Zr В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ КРУЧЕНИЕМ

Аксенов Д.А.<sup>1</sup>, Рааб Г.И.<sup>2</sup>, Фаизова С.Н.<sup>2</sup>, Гундеров Д.В.<sup>1</sup>, Фаизов И.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики молекул и кристалл УНЦ РАН, Уфа

<sup>2</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа

Существует два основных способа упрочнения меди. Первый позволяет повысить прочность за счет деформации, второй за счет легирования. Интенсивная пластическая деформация (ИПД) позволяет значительно повысить прочность меди и медных сплавов. Это происходит за счет существенного измельчения зерна, а также изменения кинетики выделения частиц вторых фаз в медной матрице в случае медных сплавов. В условиях ИПД кроме процесса распада твердого раствора возможен также процесс растворения частиц вторых фаз. При этом в условиях ИПД электропроводность материала сохраняется, либо становится выше значений электропроводности после промышленных методов обработки.

В процессе обработки медных низколегированных сплавов методами ИПД было обнаружено немонотонное изменение функциональных свойств в процессе увеличения степени накопленной деформации. С целью

объяснения данного эффекта был поставлен специальный эксперимент, в котором изначально был исключен процесс распада твердого раствора путем перестаривания исходного состояния образца сплава системы Cu-Cr-Zr. Деформация проводилась методом ИПД кручением при комнатной температуре с увеличением количества оборотов от 1 до 10 с шагом 1 оборот. Было обнаружено что с увеличением деформации от 1 до 4 оборотов наблюдается увеличение прочностных свойств сплава, также электропроводность снизилась до 82 % IACS и в дальнейшем не изменялась. После 6 оборотов происходит существенное снижение значений как прочностных характеристик сплава, так и электропроводности. Данные изменения свойств можно связать с двумя факторами –структурными изменениями и фазовыми превращениями происходящими в процессе деформации. Для того, чтобы оценить вклад изменения структуры в процессе увеличения степени деформации на изменения свойств сплава были измерены области когерентного рассеяния кристаллической решетки сплава. Показано что значения ОКР снижаются с 35 нм в исходном состоянии до 25 нм на 1 обороте и в дальнейшем с увеличением числа оборотов не изменяются, что косвенно свидетельствует о том, что немонотонный характер изменения прочностных характеристик и электропроводности исследуемого сплава не зависят от изменения структуры.

В целях исследования влияния фазовых превращений в процессе деформации на изменения свойств был применен претензионный метод угольных экстракционных реплик, который помог оценить размер мелких частиц и их распределение в матрице материала. Обнаружено, с увеличением оборотов с 1 до 4 доля мелких частиц размером до  $10\pm 2$  нм существенно увеличивается до 78%, а расстояние при этом уменьшается с  $225\pm 10$  нм до  $95\pm 7$  нм, что свидетельствует об активном процессе деформационно-стимулированного распада пересыщенного твердого раствора в процессе деформации. При этом на 6 оборотах частиц размером менее  $10\pm 2$  нм практически не наблюдается, но возрастает расстояние между частицами до  $285\pm 15$  нм, что соответственно говорит о процессе стимулированного растворения частиц в матрице. Доказательством растворения на 6 оборотах является изменение параметра решетки после деформации и после старения.

Таким образом, было показано, что за счет реализации конкуренции процессов деформационно-стимулированного распада твердого раствора и индуцированного растворения частиц, возможен эффект немонотонного изменения функциональных свойств низколегированного сплава системы Cu-Cr-Zr.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ 16-08-01290 а.*

**СДВИГ ФАЗОВОГО СОСТАВА ИНТЕНСИВНО  
ДЕФОРМИРОВАННЫХ МЕДНЫХ СПЛАВОВ**

Страумал П.Б.<sup>1,2</sup>, Шаньгина Д.В.<sup>1,2</sup>, Страумал Б.Б.<sup>2,3,4</sup>, Кильмаметов А.<sup>4</sup>,  
Добаткин С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСиС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов,  
Москва

<sup>3</sup>Институт физики твердого тела РАН, г. Черноголовка, Россия

<sup>4</sup>Карлсруйский технологический институт, г. Карлсруэ, Германия  
straumal.peter@yandex.ru

Интенсивная пластическая деформация (ИПД) часто приводит к фазовым превращениям в материалах. Даже ИПД обработка при температуре окружающей среды часто эквивалентна термической обработке при повышенной температуре  $T_{эфф}$ . Недавно было продемонстрировано, что концепция эффективной температуры  $T_{эфф}$ , изначально предложенная для материалов, находящихся под действием сильного облучения, также применима для ИПД. Если движение атомов под действием внешнего воздействия (деформации или облучения) выше по сравнению с обычной диффузией под действием температуры, то материал вынужден перейти в состояние, эквивалентное состоянию при определенной повышенной (эффективной) температуре  $T_{эфф}$ .  $T_{эфф}$  возможно оценить, если фазы в материале после ИПД обработки отличаются от фаз до ИПД. Этот метод весьма эффективен, так как ИПД зачастую приводит к фазовым превращениям, таким как: образование или распад пересыщенного твердого раствора, распад фаз, разупорядочение упорядоченных фаз, аморфизация кристаллических фаз, синтез низкотемпературных, высокотемпературных аллотропических модификаций или аллотропических модификаций высокого давления, а также выделение нанокристаллов в аморфной матрице. Некоторые из этих превращений требуют лишь малого смещения атомов, а для других необходим массоперенос на большие расстояния. Результат подобной трансформации под действием ИПД невозможно объяснить объемной или даже зернограницной диффузией при температуре ИПД обработки (которая, как правило, немного превышает температуру окружающей среды).

В данной работе были исследованы превращения сплавов систем Cu-Ag, Cu-Hf и Cu-Cr после ИПД обработки. В частности, проводились исследования структуры и свойств сплава Cu-8%Ag, полученного методом кручения под высоким давлением (КВД) с разной степенью деформации: 0,25; 0,5; 1, 2, 3 и 5 оборотов. Для определения эффективной температуры исследовались образцы, отожженные при 300°C и при 780°C

в течение более, чем 1000 часов и такие же образцы, но подвергнутые дополнительно КВД на 5 оборотов. Сплав Cu-0,9%Нf подвергали отжигу при температурах 500°C и 900°C, а Cu-0,7%Cr при 500°C и 1000°C в течение более, чем 1000 часов с последующим охлаждением в воду. Деформация этих сплавов путем КВД проводилась при комнатной температуре под квазигидростатическим давлением 5 ГПа на 0,5; 1, 3, 5 и 15 оборотов.

Результаты рентгенофазового анализа показывают сдвиг фазового состава образцов после деформации. В целом, фазовый состав образцов, отожженных как при низких, так и при высоких температурах, стремится к составу, соответствующему «эффективной температуре». С увеличением количества оборотов возрастает степень приближения фазового состава к эквивалентному, соответствующему «эффективной температуре».

Для сплава системы Cu-8%Ag  $T_{эфф}$  в данной работе соответствует приблизительно 720°C. Для сплавов Cu-0,9%Нf и Cu-0,7%Cr  $T_{эфф}$  получились несколько выше верхней температуры отжига, то есть ~950°C и ~1025°C, соответственно.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 15-08-09325-а) и Министерства образования и науки РФ (проект №14.А12.31.0001).*

## МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БРОНЗ, ЛЕГИРОВАННЫХ Cr, Zr и Hf

Шаньгина Д.В.<sup>1,2</sup>, Терентьев В.Ф.<sup>1</sup>, Просвирнин Д.В.<sup>1</sup>, Бочвар Н.Р.<sup>1</sup>,

Рааб Г.И.<sup>3</sup>, Пурчек Г.<sup>4</sup>, Добаткин С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСИС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов,  
Москва

<sup>3</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа

<sup>4</sup>Карадениз технический университет, Трабзон, Турция

shanginadaria@mail.ru

В работе проводилось исследование структуры, электропроводности, механических свойств, износостойкости и усталостной долговечности низколегированных бронз после интенсивной пластической деформации методами кручения под высоким давлением (КВД) и равноканального углового прессования (РКУП). Сплав Cu-0,7%Cr-0,07%Zr после горячего прессования подвергался КВД при комнатной температуре под давлением 6 ГПа при N=15 (оборотов) на образцах диаметром 20 мм в «лунке» глубиной 1 мм. Сплав Cu-0,7%Cr-0,9%Нf исследовали после закалки с температуры



900°C и РКУП по маршруту Вс при комнатной температуре, угле пересечения каналов 90° и N=10 проходах.

КВД в сплаве Cu-0,7%Cr-0,07%Zr приводит к повышению микротвердости с 0,98 до 2,2 ГПа, по сравнению с исходным состоянием, что обусловлено формированием ультрамелкозернистой (УМЗ) структуры со средним размером зерен/субзерен 155 нм. При этом электропроводность сплава в процессе КВД уменьшается практически в 2 раза (с 67 до 32% IACS) и достигает значений, характерных для сплава после закалки, что свидетельствует о деформационно – стимулированном растворении частиц Cr и Cu<sub>5</sub>Zr и создании пересыщенного твердого раствора. Это подтверждает поведение сплава при нагреве. В исходном состоянии в сплаве не наблюдается упрочнения в ходе старения, а после КВД наблюдается процесс старения при нагреве в диапазоне температур 350 – 500 °C, сопровождающийся выделением частиц Cr и Cu<sub>5</sub>Zr, что приводит к одновременному увеличению микротвердости (до 2,62 ГПа) и электропроводности (до 62%IACS). Результаты исследования механических свойств при растяжении согласуются с данными микротвердости. Так, КВД приводит к увеличению пределов текучести и прочности в 3,7 и 2,9 раз, соответственно. При этом уровень относительного удлинения до разрушения остается на достаточно высоком уровне (18,7%). Последующее старение приводит к дополнительному увеличению пределов текучести и прочности на 40 и 24 %, соответственно.

Испытания на трение показали, что сплав Cu-0,7%Cr-0,07%Zr в исходном состоянии обладает наименьшей износостойкостью во всем диапазоне приложенных нагрузок. Дополнительное старение при 450 °C приводит к уменьшению потери массы в 2 раза. КВД приводит к повышению износостойкости в 4 раза по сравнению с закаленным состоянием и уменьшает зависимость потери массы от приложенной нагрузки. Наилучшие свойства были показаны в сплаве после КВД и старения при 450 °C. В данном состоянии потеря массы минимальна среди рассмотренных случаев и она практически не изменяется с изменением нагрузки.

В сплаве Cu-0,7%Cr-0,9%Hf после РКУП формируется структура со средним размером зерен/субзерен ~220 нм. Из таблицы видно, что РКУП приводит к значительному повышению прочности сплава. Предел текучести после РКУП увеличивается более, чем в 5 раз (до 465 МПа), а предел прочности - более чем в два раза (до 571 МПа). После РКУП сохраняется достаточно большая пластичность (10,4%), однако уровень электропроводности в данном состоянии достаточно низкий (35%IACS). Последующее старение (450 °C, 2,5 ч) приводит к дополнительному увеличению пределов прочности и текучести за счет выделения частиц Cr и

$\text{Cu}_5\text{Hf}$ , при этом относительное удлинение до разрушения практически не изменяется, а электропроводность достигает значения 77% IACS.

Испытания на усталость показали, что РКУП приводит к повышению предела выносливости со 185 до 310 МПа. При этом отношение  $\sigma_R / \sigma_B = 0,54$ , что свидетельствует о высоком уровне сопротивления усталостному разрушению. Старение при температуре 450 °С в течение 2,5 часов после РКУП позволяет дополнительно повысить предел выносливости до 375 МПа (рисунок).

Таким образом, показано, что применение интенсивной пластической деформации и последующего старения позволяет значительно повысить износостойкость и усталостную долговечность низколегированных дисперсионно – твердеющих бронз при достаточно высоком уровне электропроводности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект №14.А12.31.0001) и Программы РАН I.П.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОДВЕРГНУТОГО ИПДК

### АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Zr}_{62}\text{Cu}_{22}\text{Al}_{10}\text{Fe}_5\text{Dy}_1$

Болтынюк Е.В.<sup>1</sup>, Гундеров Д.В.<sup>1,2</sup>, Убайвовк Е.В.<sup>1</sup>, Monclús M.A.<sup>3</sup>,

Чурюмов А.Ю.<sup>4</sup>, Валиев Р.З.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа

<sup>3</sup>IMDEA Materials Institute, Madrid, Spain

<sup>4</sup>НИТУ «МИСЦ», Москва

Аморфные сплавы представляют большой интерес для практических применений в связи с высокой прочностью, большим значением упругой деформации, высокой коррозионной стойкостью. Однако широкое применение аморфных материалов существенно ограничивает их хрупкость, поскольку деформирование при низких температурах идет путем формирования сильно локализованных полос сдвига. В последние годы в ряде работ было показано, что предварительное пластическое деформирование прокаткой, осадкой может приводить к повышению пластичности аморфных сплавов за счёт формирования неоднородностей (полос сдвига), приводящих к размножению полос сдвига при последующем деформировании растяжением. В связи с этим представляет большой интерес воздействие на аморфные сплавы интенсивной пластической деформации кручением (ИПДК), которая позволяет вносить большие степени деформации в обрабатываемый материал без его разрушения. Однако анализ

структурных превращений при ИПДК в аморфных материалах, не имеющих кристаллической структуры, так и анализ эволюции их механических свойств (в связи с малыми размерами ИПДК образцов) – достаточно сложная задача.

В данной работе аморфный сплав  $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Du_1$  подвергался ИПДК при температурах 20 и 150°C. С целью определения изменения механических свойств сплава после ИПДК был использован метод наноиндентирования. Исследования показали, что ИПДК при 20°C приводит к понижению значений упругого модуля и твердости по сравнению с исходным состоянием, а также к росту скоростной чувствительности  $m$  до значения 0.203 (при  $m = 0.085$  в исходном состоянии). ИПДК при 150°C приводит к повышению значений упругого модуля и твердости, и росту  $m$  до 0.130. Анализ кривых индентирования показал, что на состоянии, подвергнутом кручению при 20°C, при любых скоростях деформирования не наблюдается характерное для аморфных материалов зубчатое течение. В то же время на кривой деформирования исходного образца при малых скоростях нагружения зубчатое течение четко наблюдается. Рост значения  $m$  и гладкий вид кривой индентирования могут быть объяснены формированием в образце при ИПДК неоднородностей, внутренних границ и кластеров с изменённым свободным объёмом, на которых происходит размножение полос сдвига при нагружении. Для выявления особенностей трансформации структуры аморфной фазы при ИПДК необходимы дополнительные прецизионные исследования.

## **ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СВС-МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДА И СИЛИЦИДА ЦИРКОНИЯ**

Яцюк И.В.<sup>1</sup>, Погожев Ю.С.<sup>1</sup>, Левашов Е.А.<sup>1</sup>, Кочетов Н.А.<sup>2</sup>,  
Ковалев Д.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС», Москва

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка, ivansvoy@mail.ru

Высокотемпературная керамика на основе  $ZrB_2$  относится к классу материалов, активно эксплуатируемым в условиях сверхвысоких рабочих температур (>1500 °C) в агрессивных средах. Керамика такого рода обладает высокими механическими свойствами и весьма перспективна в современной авиационной и ракетно-космической технике в качестве различных узлов и деталей. Основными методами получения таких материалов являются горячее прессование и искровое

плазменное спекание (ИПС). Для повышения жаростойкости и прочностных характеристик применяют добавки различных дисилицидов, например  $\text{ZrSi}_2$ ,  $\text{TaSi}_2$ ,  $\text{MoSi}_2$ . Одним из перспективных путей получения керамики в системе  $\text{Zr-B-(Si)}$  является технология силового СВС- компактирования. Метод позволяет использовать в качестве реагентов доступные порошки  $\text{Zr}$ ,  $\text{Si}$  и  $\text{B}$ . В процессе горения осуществляется ряд химических реакций с формированием необходимого фазового состава.

Основным механизмом защиты от окисления керамики  $\text{Zr-B-(Si)}$  при температурах  $>1000^\circ\text{C}$  является формирование на поверхности изделий оксидных слоев боросиликатной окалины  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , способной препятствовать глубинному окислению.

Целью работы является исследование кинетики и механизма горения реакционных смесей в системе  $\text{Zr-B-(Si)}$ , получение по технологии силового СВС- компактирования компактной керамики 3-х составов, а также исследование их жаростойкости. Состав 1 рассчитывался в предположении полного химического взаимодействия  $\text{Zr}$  с  $\text{B}$  с образованием 80 %  $\text{ZrB}_2$ , а также 20 %  $\text{Si}$ . Состав 2 рассчитывался в предположении образования  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{ZrSi}_2$  в соотношении 1:1. Состав 3 – на образование 100 %  $\text{ZrB}_2$ .

В работе была изучена кинетика процесса горения смесей  $\text{Zr-B-Si}$ . Отмечен единый механизм горения и неизменная стадийность химических превращений в широком интервале температур. Зависимости температуры  $T_z$  и скорости горения  $U_z$  от начальной температуры  $T_0$  имеют линейный характер. Методом динамической дифрактографии изучена стадийность химических превращений в волне горения смеси  $\text{Zr-B-Si}$  состава 1: первоначально путем кристаллизации из расплава образуется  $\text{ZrB}_2$ , а  $\text{ZrSi}_2$  появляется с запаздыванием в 0,5 с; спустя 1 с кристаллизуется непрореагировавший  $\text{Si}$ .

По технологии силового СВС- компактирования получены компактные образцы, характеризующиеся высокой твердостью и низкой остаточной пористостью. В работе были изучены микроструктура и фазовый состав продуктов синтеза до и после испытаний на жаростойкость методами РФА, СЭМ и ЭДС. Основными структурными составляющими продуктов синтеза составов 1 и 2 являются  $\text{ZrB}_2$  и  $\text{ZrSi}_2$ , в структуре образцов состава 1 также присутствует  $\text{Si}$ . Продукты синтеза состава 3 представлены  $\text{ZrB}_2$  и незначительным количеством  $\text{ZrB}_{12}$ . В результате высокотемпературного окисления образцов в зависимости от состава на их поверхности формируются оксидные пленки  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ , а

также сложный оксид  $ZrSiO_4$ , служащие диффузионным барьером и снижающие скорость окисления.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» среди ведущих мировых научно-образовательных центров на 2013-2020 гг (проект № К2-2014-012).*

## ПОЛУЧЕНИЕ ИТТРИЙ-БАРИЕВЫХ КУПРАТОВ С ПОМОЩЬЮ ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ

Сивков А.А., Ивашутенко А.С., Шаненкова Ю.Л., Циммерман А.И.

*Томский политехнический университет, Томск*

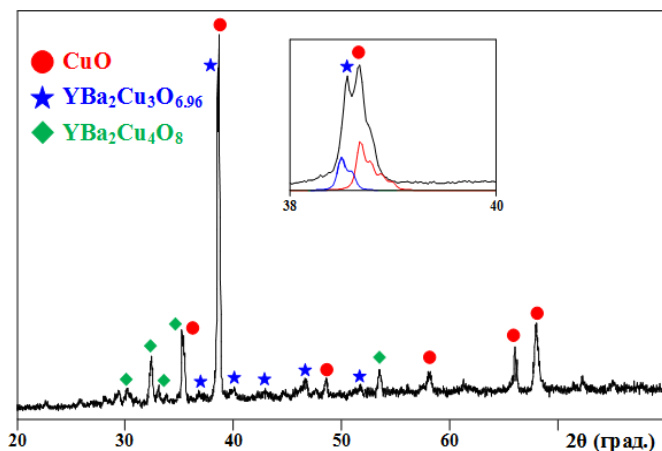
*alextsimmer@yandex.ru*

Получение в 1987 году высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП) открыло дорогу реализации технических идей, считавшихся ранее невозможными. Широкий спектр применения ВТСП-материалов обусловлен отсутствием потерь на постоянном токе и небольшими потерями на переменном [1]. Получают ВТСП разными методами, например, вакуумным и лазерным соиспарениями, а также химическим осаждением. Соединения элементов иттрия, бария, меди и кислорода на данный момент являются наиболее перспективными материалами в области сверхпроводников, так как имеют высокое значение критической температуры перехода в сверхпроводящее состояние вплоть до 90 К [2].

Известен метод получения нанодисперсных иттрий-бариевых купратов, в основе которого лежит использование импульсного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с медными электродами [3]. Полученный таким методом продукт был спечен в объемный образец с помощью установки искрового плазменного спекания. Далее с целью насыщения полученного керамического образца кислородом, он отжигался в атмосферной печи при температуре  $T = 950^\circ\text{C}$  с выдержкой этой температуры 3 часа и с постоянной подачей кислорода на образец. В результате был получен объемный материал. Синтезированный таким образом материал был исследован при помощи различных современных методик.

Расшифровка рентгеновской дифрактограммы объемного материала (рисунок 1) показала, что материал имеет следующие фазы:  $\text{CuO}$ ,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,96}$  и  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ . Выделяется наиболее интенсивный максимум в промежутке от 38 до 39 градусов, при увеличении которого отчетливо видно разделение максимума на 2 пика, относящиеся к фазам одного из иттрий-бариевых купратов и оксида меди. Также полученный образец был исследован с помощью метода сканирующей электронной

микроскопии, энергодисперсионного и элементного анализов. В результате проведенных анализов выявлено наличие сверхпроводящих слоев в объемном образце.



В работе была экспериментально показана возможность получения объемного образца Y-Ba-Cu-O методом искрового плазменного спекания. В дальнейшем будут проведены опыты для подтверждения сверхпроводящих свойств полученного материала.

#### Литература:

1. Superconductor Science & Technology, 1997, v. 10, pp. 120–144.
2. Noudem, J. G., Reddy, E. S., Tarka, M., Goodilin, E. A., Noe, M., Zeisberger, M., Schmitz, G. J. (2002). Electrical performance of single domain YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub> fabric. Physica C, no. 366, pp. 93–101.
3. Циммерман А. И., Шаненкова Ю. Л., Гуков М. И. О возможности синтеза иттрий-бариевых купратов в электроразрядной плазменной струе // Перспективы развития фундаментальных наук: сборник научных трудов XIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых, Томск, 26-29 Апреля 2016. - Томск: ТПУ, 2016 - Т. 2 Химия - С. 476-478.

## МОДЕЛЬ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО ПРОСКАЛЬЗЫВАНИЯ И ВРАЩЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗЕРЕН В МЕТАЛЛАХ С УЧЕТОМ ИХ ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ

Бородин И.Н.<sup>1-3</sup>, Майер А.Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург,  
elbor7@gmail.com

<sup>2</sup>Челябинский государственный университет, Челябинск

<sup>3</sup>Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Екатеринбург

Моделирование пластической деформации нанокристаллических алюминия, меди и железа проводится с использованием оригинальных моделей дислокационной пластичности [1], зернограничного проскальзывания (ЗГП) [2,3], модифицированных для случая нанокристаллических металлов и модели вращения зерен с использованием подхода предложенного в [4]. Функция распределения по размерам зерен материала при этом учитывается естественным образом в модели зернограничного проскальзывания. Дислокационная пластичность рассматривается, как процесс испускания дислокаций границами зерен, сопровождающий основной для наноматериалов механизм зернограничного проскальзывания. Кинетика дислокаций моделируется из энергетических соображений и оказывается связанной с процессами проскальзывания по границам зерен. Согласно дополненной нами модели [4], средние углы поворота зерен в ходе пластической деформации наноматериала вычисляются, как функции потока дислокаций на границу зерна.

Все применяемые модели пластичности работают как для квазистатических, так и высокоскоростных режимов деформации, что позволяет проводить сравнение результатов моделирования с экспериментами и с результатами молекулярно-динамического моделирования, где скорости деформации превышают  $10^8 \text{ с}^{-1}$ .

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 16-31-60051), грантов Президента для молодых российских ученых МК-4649.2016.1 и МД-7481.2016.1, Министерства Образования и Науки Российской Федерации (в рамках проектной части государственного задания № 3.1334.2014/К, выполняемого в Челябинском государственном университете).*

[1] A.E. Mayer, E.N. Borodin, V.S. Krasnikov, P.N. Mayer (2014) Numerical modelling of physical processes and structural changes in metals under intensive irradiation with use of CRS code: Dislocations, twinning, evaporation and stress waves. //Journal of Physics: Conference Series 552, 012002.

[2] E.N. Borodin, A.E. Mayer (2016) Theoretical interpretation of abnormal

ultrafine-grained material deformation dynamics. //Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering 24(2), 025013.

[3] E.N. Borodin, A.E. Mayer (2012) A simple mechanical model for grain boundary sliding in nanocrystalline metals.// Materials Science and Engineering A 532, 245–248.

[4] M.A. Meyers, Y.B. Xu, Q. Xue, M.T. Perez-Prado, T.R. McNelley (2003) Microstructural evolution in adiabatic shear localization in stainless steel.

//Acta Material

### **ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА БОРАЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА, ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛИТКОВ И ЛИСТОВ РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Червякова К.Ю., Белов Н.А., Самошина М.Е.

*НИТУ «МИСус», Москва*

*kse-chervyakova@yandex.ru*

Радиационно-защитные борсодержащие материалы на основе алюминия (боралюминий) имеют широкие перспективы для использования в атомном машиностроении благодаря повышенным теплофизическим свойствам при хорошей обрабатываемости. При разнообразии способов получения боралюминия: компактирование порошковых смесей, механическое замешивание порошковых частиц борсодержащих соединений в расплав, пропитка расплавом порошкового пористого каркаса и прочие, наиболее технологически простым представляется изготовление боралюминия в виде слитков, предназначенных для изготовления листового проката. Слитки Al – В могут иметь однородную структуру без ликвации частиц боридных фаз и обладать высокой технологичностью при деформации.

Для достижения высокого уровня прочностных свойств требуется дополнительное легирование алюминия с последующей термической обработкой, обеспечивающей выделение дисперсных упрочняющих фаз. Перспективными системами легирования являются: Al - Mg - Si, Al - Cu - Mg, Al - Zn - Mg, Al - Zn - Mg – Cu и Al - Cu. Однако, бор активно взаимодействует со многими компонентами марочных алюминиевых сплавов, поэтому оптимальные концентрации вводимых элементов могут сильно отличаться от традиционных составов, которые сами по себе (т.е. без бора) могут обеспечить заданный уровень свойств.

Так, например, при получении боралюминия на основе сплавов систем, содержащих магний, концентрацию магния надо увеличить по сравнению с его содержанием в марочных сплавах из-за образования фазы (Al,Mg)B<sub>2</sub>. Кроме того, системы Al - В - Zn - Mg и Al - В - Zn - Mg -



Си недостаточно термически стабильны и коррозионно стойки, к тому же при необходимо высоких температурах плавки и литья боралюминия возможен угар части магния и цинка.

Наиболее оптимальной системой легирования для получения высокопрочного боралюминия представляется система Al – Cu. Медь не вступает во взаимодействие с бором с образованием боридов, поэтому её концентрацию не нужно корректировать относительно составов марок термически упрочняемых сплавов. Исследования показали, что сплавы Al – В – Cu высокотехнологичны и после термической обработки имеют высокий уровень механических свойств, за счет формирования наноразмерных вторичных выделений фазы  $\theta'$ . Так, из сплава Al - 6 % Cu - 2 % В, содержание меди в котором типично для марочного термически упрочняемого сплава 1201, удалось получить тонколистовой прокат толщиной менее 0,3 мм, свойства которого после термической обработки по оптимальному режиму составили: предел прочности  $430 \pm 14$  Мпа, относительное удлинение  $8 \pm 3$  %.

*Статья подготовлена в рамках Соглашения №14.578.21.0004 (уникальный идентификатор проекта RMEFI57814X0004) о предоставлении субсидии Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» и гранта Президента РФ для поддержки ведущих научных школ, НШ-9899.2016.8*

## **СТРУКТУРА РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ТИПА Х12 С НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ МАРТЕНСИТОМ ПРИ АБРАЗИВНОМ ИЗНАШИВАНИИ**

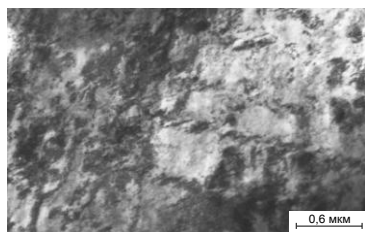
Филиппов М.А., Никифорова С.М., Хадыев М.С., Озерец Н.Н.,  
Жилин А.С.

*Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Екатеринбург  
filma1936@mail.ru, s.m.nikiforova@urfu.ru, ozerets@mail.ru, zh-al@ya.ru*

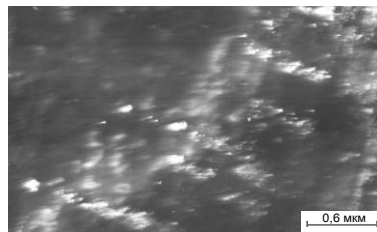
Известно, что износостойкость при контактном нагружении определяется не столько исходной перед испытанием микроструктурой и твёрдостью, сколько вторичной, формирующейся на поверхности в процессе установившегося изнашивания. Так, абразивная износостойкость стали типа Х12М значительно ниже после обычной закалки на мартенсит от  $1050^{\circ}\text{C}$  и твёрдостью более 60 HRC, чем после закалки от  $1150^{\circ}\text{C}$  с твёрдостью менее 50HRC вследствие образования во втором случае большого количества метастабильного аустенита,

превращающегося в дисперсный мартенсит при изнашивании, однако морфологические особенности такого мартенсита изучены недостаточно.

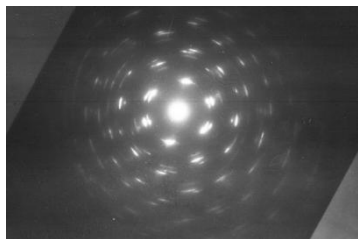
Электронно-микроскопическое исследование тонких фольг стали X12М, после закалки от  $1170^{\circ}\text{C}$ , полученных с рабочей поверхности односторонней электрополировкой после изнашивания, показало наличие остаточного аустенита, пластин мартенсита и карбидов типа  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ . Дисперсные кристаллы мартенсита деформации с длиной, соответствующей ширине микроцарапин, оставленных после прохода абразивных частиц, образуются параллельными периодическими рядами. Ширина кристаллов мартенсита деформации, образующихся под углами, определёнными кристаллографическими соотношениями решётки аустенита по отношению к направлению движения частиц (см. рис.1), относится к наноразмерным величинам и составляет примерно 50-70 нм.



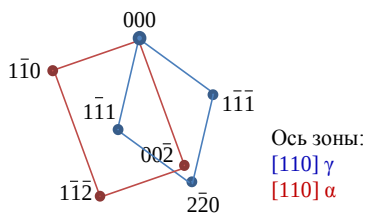
а



б



в



г

Рисунок 1. - Трансмиссионное изображение микроструктуры поверхности стали X12МФЛ после закалки от  $1170^{\circ}\text{C}$  и испытания на абразивное изнашивание; а – светлопольное изображение в рефлексе  $\gamma$ -фазы; б – темнопольное изображение в рефлексе  $\gamma$ -фазы; в – микродифракция с участка а и б; г – схема индирования

По-видимому, подобный волновой характер расположения кристаллов мартенсита деформации в виде параллельных рядов обусловлен формированием чередующихся пиков сжимающих

напряжений на фронте движущихся абразивных частиц и растягивающих напряжений после прохождения частицы в данном микрообъёме металла.

Кристаллы мартенсита с большим удельным объёмом по сравнению с аустенитом образуются в тех участках аустенита, где пиковые напряжения растяжения превышают критическую величину сдвига при мартенситном превращении. Образование мартенсита деформации сопровождается микро-трип-эффектом, способствующим релаксации микронапряжений в момент сдвига, и сильным упрочнением поверхности в результате образования нанокристаллических кристаллов мартенсита трения, поэтому накопление растягивающих напряжений до пикового значения имеет периодический волновой характер.

Таким образом, процесс абразивного изнашивания сопровождается формированием нанокристаллической мартенситно-аустенитной структурой с закономерным периодическим расположением кристаллов высокоуглеродистого мартенсита деформации с высоким уровнем фрикционного упрочнения достигающим 12 ГПа.

## **МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ** **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЯ НА ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ АУСТЕНИТНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ, ПОДВЕРГНУТЫХ ПРОКАТКЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

**Янушкевич Ж.Ч.<sup>1</sup>, Луговская А.С.<sup>1</sup>, Беяков А.Н.<sup>1</sup>, Добаткин С.В.<sup>2,3</sup>,  
Кайбышев Р.О.<sup>1</sup>**

*<sup>1</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, Белгород*

*<sup>2</sup>НИТУ «МИСЦС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов,  
Москва*

*<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
yanushkevich@bsu.edu.ru, lugovskaya.anastasiya94@gmail.com,  
belyakov@bsu.edu.ru, dobatkin.sergey@gmail.com,  
rustam\_kaybyshev@bsu.edu.ru*

Целью настоящей работы является установление влияния температуры испытания на предел текучести выраженный уравнением Холла-Петча:  $\sigma_{0.2} = \sigma_e + K_e D^{-0.5}$ , где  $\sigma_e$  – включает силу Пайерлса, твердорастворное упрочнение и деформационное упрочнение;  $K_e$  – коэффициент зернограницного упрочнения.

В качестве материала исследования были выбраны аустенитные коррозионностойкие стали 10X18H8ДЗБР, 03X19H10 и 03X17H12M2. Стальные заготовки были подвергнуты тепловой и горячей многократной прокатке при температурах 773– 1193К до истинной степени деформации  $\varepsilon \sim 2$ . Механические испытания на одноосное растяжение плоских образцов размером рабочей части  $1,5 \times 3 \times 16$  мм<sup>3</sup> проводили при температурах 293, 573, 773, 873 и 973К на универсальной машине Instron 5882.

По данным механических испытаний были получены соотношения Холла-Петча для различных температур. Полученные значения  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_e$  и  $K_e$  представлены на рис. 1 после нормировки на модуль сдвига с учетом его температурной зависимости.

В области сравнительно низких температур испытаний (293-773К) пределы текучести и параметры уравнения Холла-Петча, нормированные на модуль сдвига, имеют очень слабую температурную зависимость, что указывает на неизменность механизмов пластического течения в этой температурной области ( $T < 0.45T_{пл}$ ). Небольшое понижение пределов текучести с увеличением температуры связано в этом случае с

незначительным возвратом дислокационной субструктуры при нагреве и выдержке образцов при температуре испытания.

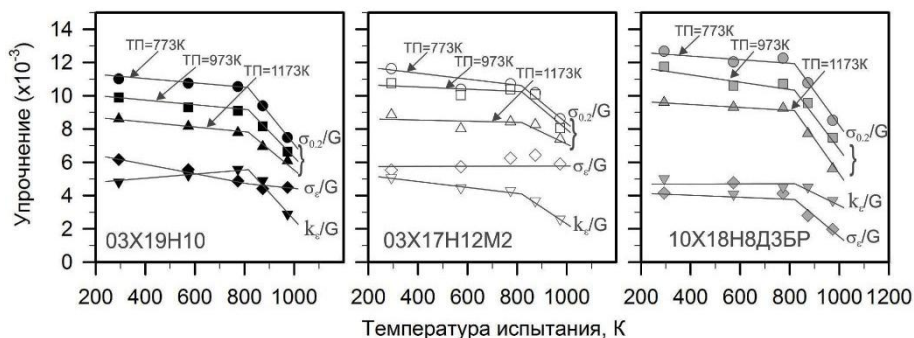


Рис. 1 - Влияние температуры испытания на  $\sigma_{0.2}$ ,  $\sigma_e$  и  $K_e$ , нормированные на модуль сдвига.

Увеличение температуры испытания выше 873 К сопровождается значительным разупрочнением и уменьшением обоих параметров  $\sigma_e$  и  $K_e$ , что может быть связано с влиянием термоактивируемых процессов на пластическое течение.

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ подведомственным вузам в 2014 году, код проекта 1683.*

## ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНОЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 200-400 °С НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СТАЛИ 08X18N10T

Рыбальченко О.В.<sup>1,2</sup>, Токарь А.А.<sup>2,3</sup>, Терентьев В.Ф.<sup>1</sup>, Просвирнин Д.В.<sup>1</sup>,  
Рааб Г.И.<sup>4</sup>, Добаткин С.В.<sup>1,2,3</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСиС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов, Москва

<sup>3</sup>НИТУ «МИСиС», Кафедра металловедения и физики прочности, Москва

<sup>4</sup>Уфимский государственный авиационный технический университет, Уфа  
rybalch@mail.ru

Целью данной работы является изучение механических и эксплуатационных свойств стали 08X18N10T в полностью аустенитном состоянии, полученной методом РКУП при повышенных температурах 200 °С и 400 °С с помощью методов рентгеноструктурного анализа и

просвечивающей электронной микроскопии выявлено, что в процессе деформации при температуре 200°C в образцах формируется преимущественно ориентированная субзеренная структура с размером структурных элементов 100-350 нм, повышенной плотностью дислокаций и двойниками деформации в аустените размером 5-10 нм.. После РКУП при температуре 400 °С формируется структура зеренно-субзеренная со средним размером зерен порядка 100 нм с меньшей плотностью дислокаций и двойников деформации.

Полученная субмикроструктурная ориентированная структура после РКУП при  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$  в стали 08X18N10T повышает прочностные характеристики стали при удовлетворительной пластичности:  $\sigma_{\text{в}} = 966\text{ МПа}$  и относительное удлинение  $\delta = 23\%$  по сравнению с исходным состоянием:  $\sigma_{\text{в}} = 601\text{ МПа}$ , относительное удлинение  $\delta = 48\%$ . РКУП при  $T = 400^{\circ}\text{C}$  приводит к некоторому снижению прочностных характеристик ( $\sigma_{\text{в}} = 937\text{ МПа}$ ), по сравнению с РКУП при температуре деформации 200 °С, при незначительном увеличении пластичности ( $\delta = 25\%$ ). По-видимому, практически одинаковая прочность определяется тем, что повышенная плотность дислокаций и двойников при РКУП при 200°C компенсируется уменьшением размера структурных элементов при 400°C.

Выявлено, что усталостная прочность образцов из стали 08X18N10T в условиях повторного растяжения после РКУП выше, чем в состоянии после закалки. Причину повышения усталостной прочности следует искать, по-видимому, в меньших размерах структурных элементов стали после РКУП, а также в тех структурных и фазовых превращениях, которые имеют место в ходе циклических испытаний. Предел выносливости у стали после РКУП при  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$  выше, чем после РКУП при  $T=400^{\circ}\text{C}$  и составляет 600 МПа, против 475 МПа, увеличиваясь по сравнению с исходным состоянием в 2,2 раза и 1,7 раза, соответственно. Максимальный предел усталости образцов после РКУП при температуре деформации 200°C был достигнут благодаря наличию значительной плотности дисперсных двойников деформации.

Выявлено, что интенсивная пластическая деформация методом РКУП повышает коэффициент трения исследуемого материала в 1,1 и в 1.7 раза при  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 400 °С, соответственно. Несмотря на это, интенсивность изнашивания по массе после РКУП при  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 400 °С уменьшается в 7 и 40 раз, соответственно по сравнению с исходным состоянием.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 16-08-00365) и Министерства образования и науки РФ (проект №14.A12.31.0001).*

**ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ ОТ ПАРАМЕТРОВ  
ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ОТЖИГА  
ВЫСОКОМАРГАНЦЕВОЙ СТАЛИ С ЭФФЕКТОМ TWIP**

Кусакин П.С., Калининко А.А., Беляков А.Н.

*Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, Белгород  
kusakin@bsu.edu.ru*

В работе было изучено влияние степени деформации при прокатке и температуры отжига высокомарганцевой TWIP стали состава Fe-18Mn-0.6C-1.5Al (вес.%) на изменения микроструктуры. Образцы были деформированы с толщины 10 мм до 8, 6, 4 и 2 мм, что соответствует 20, 40, 60 и 80% сужения при прокатке. Шаг деформации составил 10%. Затем прокатанные образцы были отожжены при температурах 400, 500, 600 и 700 °С в течение 30 мин. Микроструктура образцов была исследована при помощи просвечивающего и растрового электронных микроскопов. Холодная прокатка привела к вытягиванию зерен в направлении прокатки и интенсивному механическому двойникованию, развивающемуся до 60% деформации. При степенях обжатия 60 и 80% в микроструктуре были обнаружены полосы локализованной деформации. Количество двойников деформации увеличивалось с увеличением степени обжатия, их средняя толщина составила 20 нм. Последующие отжиги при температурах 400 °С и 500 °С не привели к изменению микроструктуры во всем интервале степеней обжатия, зерна остались вытянутыми в направлении прокатки. Отжиг прокатанных образцов при температуре 600 °С в течение получаса привел к возникновению частично и полностью рекристаллизованной структуры во всех состояниях, кроме 20% обжатия. При этом средний размер рекристаллизованных зерен составил 2,3 мкм, 1,7 мкм и 0,8 мкм для образцов с 40%, 60% и 80% обжатия, соответственно. Доля рекристаллизованных зерен составила 0,58 для образца с 40% обжатия, а в образцах с 60% и 80% обжатия наблюдалась полностью рекристаллизованная структура. Отжиг прокатанных образцов при температуре 700 °С в течение получаса привел к возникновению частично и полностью рекристаллизованной структуры. При этом в образце с 20% обжатия средний размер рекристаллизованных зерен составил 4,8 мкм, а их доля – 32%. Средний размер рекристаллизованных зерен для образцов с 40%, 60% и 80% обжатия составил 4,6 мкм, 1,5 мкм и 1,2 мкм, соответственно, структура в этих состояниях полностью рекристаллизованная. Было отмечено увеличение размера зерна в полосах локализованной деформации, в которой рекристаллизационные процессы

активизируются раньше, в результате чего начинается процесс собирательной рекристаллизации.

Обобщенные данные по влиянию степени обжатия при прокатке и температуры отжига на размер рекристаллизованных зерен представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Размер рекристаллизованных зерен в стали Fe-18Mn-0.6C-1.5Al после прокатки и отжига.

| Степень обжатия | Температура отжига, °С                |     |     |     |
|-----------------|---------------------------------------|-----|-----|-----|
|                 | 400                                   | 500 | 600 | 700 |
|                 | Размер рекристаллизованных зерен, мкм |     |     |     |
| 20%             | -                                     | -   | -   | 4,8 |
| 40%             | -                                     | -   | 2,3 | 4,6 |
| 60%             | -                                     | -   | 1,7 | 1,5 |
| 80%             | -                                     | -   | 0,8 | 1,2 |

*Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания Министерства образования и науки РФ подведомственным вузам в 2014 году, код проекта 1683.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Козлова Н.А., Нохрин А.В., Чегуров М.К., Копылов В.И., Чувильдеев В.Н., Пискунов А.В., Бобров А.А., Сахаров Н.В., Сысоев А.Н.  
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, nokhrin@nfti.unn.ru

В качестве объектов исследований выступали чистый Al (A99), сплавы системы Al-Mg (Al-1Mg, Al-3Mg, Al-5Mg) и сплавы системы Al-Zn (Al-1Zn, Al-3Zn, Al-5Zn), полученные методами вибрационного литья с последующей холодной деформацией прокаткой (степень предварительной деформации составляла 95%). В качестве объектов сравнения выступали промышленные сплавы АМг2 и АМг6, ультрамелкозернистая (УМЗ) структура в которых была сформирована методом равноканального углового прессования (РКУП).

Испытания на межкристаллитную коррозию (МКК) продолжительностью 24 ч проводились при комнатной температуре по ГОСТ 9.021-74 в водном растворе 3%NaCl+1%HCl. В тех же условиях были проведены гравиметрические и патенциостатические испытания. Скорость коррозии (плотность тока коррозии) определялась стандартным образом по Тафелевым зависимостям.



Установлено, что легирование алюминия магнием (до 5%) приводит к повышению температуры рекристаллизации от 250<sup>0</sup>С до 300<sup>0</sup>С-350<sup>0</sup>С. Легирование алюминия цинком (до 5%) приводит к уменьшению температуры рекристаллизации от 250<sup>0</sup>С до 200<sup>0</sup>С.

Показано, что введение магния в мелкозернистый алюминий не приводит к существенному изменению коэффициента Холла-Петча – величина коэффициента  $K_{HP}$  составляет 0.16-0.34 МПа·м<sup>1/2</sup>. Введение цинка в алюминий приводит к повышению величины  $K_{HP}$  от 0.23 МПа·м<sup>1/2</sup> до 1.29 МПа·м<sup>1/2</sup>, обусловленному выделением частиц второй фазы по границам рекристаллизованных зерен. Для определения энергии активации  $Q_{R2}$  строились зависимости среднего размера зерна от температуры отжига в полулогарифмических координатах  $\ln(d^2-d_0^2) - T_m/T$  (где  $T_m$  – абсолютная температура плавления (в К)). Установлено, что повышение концентрации магния в алюминии от 0% до 5% приводит к увеличению энергии активации зернограницной диффузии от 10.4 кТ<sub>м</sub> до 16.7 кТ<sub>м</sub>, а повышение концентрации цинка от 0% до 5% приводит к уменьшению энергии активации зернограницной диффузии от 10.4 кТ<sub>м</sub> до 8.3 кТ<sub>м</sub>.

Установлено, что увеличение содержания цинка в алюминии приводит к повышению скорости как общей, так и МКК, в то время как увеличение концентрации магния приводит к уменьшению скорости общей коррозии и практически не изменяет склонность сплава к МКК. Показано, что различный тип коррозионного поведения сплава Al-Mg и Al-Zn обусловлен различным характером влияния магния и цинка на величину электрохимического потенциала границы зерна.

Показано, что холодная пластическая деформация прокаткой приводит к незначительному повышению скорости коррозии сплавов Al-Mg, обусловленному накоплению дефектов на границах зерен сплава. В процессе рекристаллизационного отжига, приводящего к уменьшению твердости, наблюдается повышение скорости коррозии, связанное с развитием аномального роста зерен, характеризующегося высокими скоростями миграции границ зерен. При дальнейшем повышении температуры отжига вновь наблюдается уменьшение скорости коррозии.

Проведены исследования влияния отжига на коррозионную стойкость промышленных и модельных УМЗ алюминиевых сплавов, полученных методом РКУП. Показано, что как и в случае холодно-деформированных сплавов, зависимость скорости коррозии от температуры отжига имеет сложный немонотонный характер, определяемый кинетикой накопления и аннигиляции дефектов на мигрирующих границах зерен.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №15-03-08969\_а) и Минобрнауки РФ.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ КОРРОЗИОННО-УСТАЛОСТНОГО РАЗРУШЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Нохрин А.В., Берендеев Н.Н., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н.,  
Копылов В.И., Пискунов А.В., Чегуров М.К., Козлова Н.А., Сысоев А.Н.  
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, nokhrin@nifti.unn.ru*

Объектом исследования являлись промышленные  $\alpha$ - и псевдо- $\alpha$  титановые сплавы (сплавы ВТ1-0, ПТ-3В, ПТ-7М), используемые в атомном машиностроении. Испытания плоских образцов с надрезом проводились по схеме консольный изгиб в 3%-ном водном растворе NaCl. Частота нагружения составляла 50 Гц. Напряжения рассчитывались с учетом локальных пластических деформаций в вершине концентратора с использованием правила Нейбера.

Показано, что наибольшим сопротивлением коррозионно-усталостному разрушению обладает титановый сплав ПТ-3В (рис. 1а). Анализ результатов фрактографических исследований показывает, что зона ускоренного распространения трещины имеет хрупкий характер разрушения (рис.1б). Очаг зарождения состоит из нескольких, зародившихся в различных местах, микротрещин.

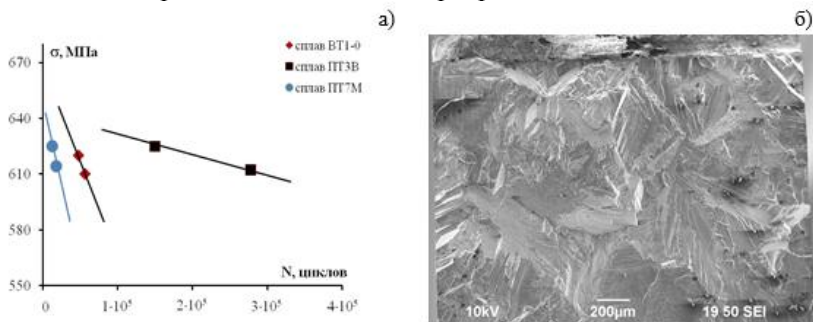


Рис.1 Кривые усталостного разрушения титановых сплавов (а) и фрактографический анализ излома образца сплава ПТ7М после испытаний при амплитуде напряжений  $\sigma = 625$  МПа

С помощью программы WorkBench построена конечно-элементная модель, описывающая распределение напряжений и деформаций при нагружении по схеме консольный изгиб. Установлено, что концентрация нормальных напряжений и пластической деформации максимальна в области надреза, а максимальные нормальные напряжения концентрируются под надрезом (рис. 2), что обуславливает хрупкий

характер разрушения титановых сплавов при их испытаниях по схеме «консольный изгиб».

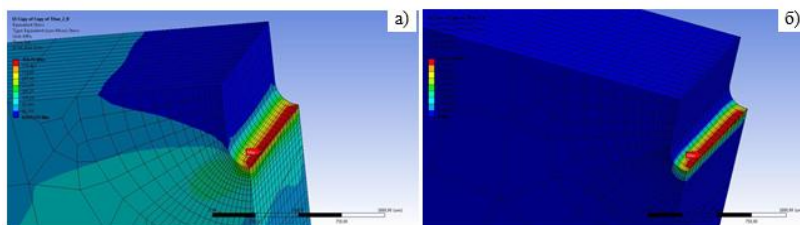


Рис.2 Интенсивность напряжений (а) и пластических деформаций (б) в сечении образца сплав

Проведен анализ полученных экспериментальных результатов и, в частности, с использованием уравнения Басквина рассчитаны теоретические значения предела выносливости исследуемых титановых сплавов для базы испытаний  $N_6 = 10^7$  циклов. Показано, что сплав ПТЗВ обладает более высокими значениями предела выносливости ( $550 \pm 25$  МПа), чем титан ВТ1-0 ( $370 \pm 25$  МПа) и титановый сплав ПТ7М ( $450 \pm 25$  МПа).

*Работа выполнена при поддержке РНФ (грант №16-13-00066).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА В УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВАХ Cu-Cr

Пискунов А.В., Нохрин А.В., Бобров А.А., Чувильдеев В.Н.,  
Смирнова Е.С., Короткова В.В., Мурашов А.А., Терентьев А.В.  
*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, nokhrin@nfti.unn.ru*

В качестве объекта исследования выступали медные сплавы системы Cu-Cr с содержанием хрома 0.1, 0.2, 0.35, 0.41 и 0.5 вес.%. В качестве основы для получения сплавов выступала высокочистая медь М00к. Сплавы получались методом индукционного литья (индукционная литейная машина «INDUTHERM VTC-200»). После литья сплавы подвергались закалке от температуры 1050 °С в воду с последующей пластической деформацией прокаткой. Исследования распада твердого раствора проводилось с использованием методики измерения удельного электросопротивления (УЭС) вихретоковым методом (прибор SIGMATEST 2.069) и измерения микротвердости (твердомер HVP-1000).

Зависимость УЭС меди от концентрации хрома имеет линейный характер, что свидетельствует об отсутствии первичных частиц, выделившихся из твердого раствора при литье. Металлографическими исследованиями выделений первичных частиц не обнаружено.

Показано, что зависимость УЭС от температуры отжига имеет трехстадийный характер – в интервале температур менее  $T_1$  величина УЭС не изменяется, в интервале температур  $T_1 < T < T_2$  наблюдается быстрое уменьшение УЭС до величины УЭС, соответствующего чистой меди. При дальнейшем повышении температуры отжига ( $T > T_2$ ) величина УЭС не изменяется в пределах ошибки измерения. Значения температур  $T_1$  и  $T_2$  для сплава Cu-0.5%Cr составляют 300-350 °C и 500 °C и с уменьшением содержания хрома в сплаве до 0.1% незначительно увеличиваются до 350-400 °C и 550 °C, соответственно.

Для определения механизма выделения частиц хрома при различных температурах строились зависимости УЭС от времени отжига  $\Delta\rho(t)$ , на основании которых с использованием модели [1] рассчитывались зависимости объемной доли выделившихся частиц от времени отжига  $f_v(t)$ . Для анализа полученных зависимостей использовалось уравнение Аврами:  $f_v = f_{v0}(1 - \exp(-(t/\tau)^n))$ , где  $f_{v0}$  – максимальная объемная доля частиц хрома [1],  $n$  – численный коэффициент,  $\tau = \tau_0 \exp(Q/kT)$  – характерное время диффузионного процесса ( $Q$  – энергия активации диффузионно-контролируемого процесса,  $k$  – постоянная Больцмана,  $\tau_0$  – предэкспоненциальный множитель). Как показано в [1], совокупность параметров ( $n$ ,  $Q$ ) позволяет идентифицировать механизм распада твердого раствора. Для определения величин  $n$  и  $Q$  зависимости  $f_v(t)$  перестраивались в двойных логарифмических координатах:  $\ln(\ln(1 - f_v/f_{v0})) - \ln(t)$ . Угол наклона этой зависимости определяет величину коэффициента  $n$ , а свободный коэффициент – величину  $n \cdot \ln(\tau)$ . По углу наклона зависимости  $\ln(\tau) - T_m/T$  определяли энергию активации  $Q$ .

Проведенные исследования показали, что зависимости  $f_v(t)$ , представленные в двойных логарифмических координатах  $\ln(\ln(1 - f_v/f_{v0})) - \ln(t)$ , имеют двухстадийный характер, свидетельствующий о том, что кинетика распада твердого раствора хрома в меди контролируется одновременным протеканием двух квазинезависимых процессов, характеризующихся своими наборами параметров (процесс I:  $n_1 \sim 1.5$ ,  $Q_1 \sim 18$  кТ<sub>м</sub>) и (процесс II:  $n_2 \sim 0.3-0.5$ ,  $Q_2 \sim 8-9$  кТ<sub>м</sub>).

На основании анализа полученных результатов сделан вывод, что процесс распада твердого раствора при отжиге сплавов Cu-Cr контролируется одновременно протекающими процессами выделения частиц в объеме кристаллической решетки (процесс I) и на ядрах решеточных дислокаций (процесс II).

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №14-08-00089-а) и Минобрнауки РФ.*

[1] Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С., Копылов В.И. // Металлы, 2012, №4, с. 70-84.

**ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ Mg-0,8%Ca В ХОДЕ ВСЕСТОРОННЕЙ КОВКИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Юрченко Н.Ю.<sup>1</sup>, Степанов Н.Д.<sup>1</sup>, Салищев Г.А.<sup>1</sup>, Добаткин С.В.<sup>2,3</sup>,  
Рохлин Л.Л.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Белгород*

<sup>2</sup>*НИТУ «МИСиС», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов, Москва*

<sup>3</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
yurchenko\_nikita@bsu.edu.ru*

В последнее время сплавы системы Mg-Ca рассматриваются в качестве перспективного материала для изготовления ортопедических имплантатов или биорастворимых коронарных стентов. К таким материалам предъявляются особые требования по свойствам, такие как высокие прочность и пластичность. Однако, магнию присущи низкие прочность и пластичность. Как известно, повышения прочностных и пластических характеристик можно добиться за счет перевода материала в ультрамелкозернистое состояние. Эффективным способом измельчения микроструктуры является интенсивная пластическая деформация (ИПД). В связи с этим целью настоящей работы было исследование влияния всесторонней ковки на эволюцию микроструктуры и механические свойства магниевого сплава Mg-0,8%Ca.

Для исследования было выбрано 2 состояния – литое и гомогенизированное. Гомогенизационный отжиг проводили при  $T=510^{\circ}\text{C}$  в течение 6 часов с последующей закалкой в воду. Далее литой и гомогенизированный образцы подвергались всесторонней ковке в интервале  $450\text{--}250^{\circ}\text{C}$ . Было выполнено 1 ( $T_{\text{к}} = 450^{\circ}\text{C}$ ), 3 ( $T_{\text{к}} = 400^{\circ}\text{C}$ ), 5 ( $T_{\text{к}} = 350^{\circ}\text{C}$ ), 7 ( $T_{\text{к}} = 300^{\circ}\text{C}$ ) и 9 ( $T_{\text{к}} = 250^{\circ}\text{C}$ ) проходов ковки. Суммарная истинная степень деформации  $\epsilon$  за 1 проход составила  $\sim 2,5$ . Исследование эволюции микроструктуры в ходе всесторонней ковки проводилось для гомогенизированного состояния.

После 1 прохода всесторонней ковки сформировалась относительно однородная рекристаллизованная структура с долей высокоугловых границ (ВУГ) 54,5%. Увеличение числа проходов ковки до 3 приводит к уменьшению среднего размера зерна и росту доли ВУГ до 62,5%. После 5 проходов всесторонней ковки структура состоит, в основном, из рекристаллизованных зерен малого размера, однако, наряду с ними, присутствуют также отдельные крупные зерна. Доля ВУГ после 5 проходов ковки является наименьшей и составляет около 41,5%. После 7 циклов всесторонней ковки также формируется достаточно неоднородная

рекристаллизованная структура, похожая на бимодальную структуру. Доля ВУГ, в этом случае, возрастает, по сравнению долей ВУГ после 5 проходов, до 58,3%. После 9 цикловковки формируется однородная, рекристаллизованная, ультрамелкозернистая структура со средним размером зерен 2,1 мкм и долей ВУГ 69,3%.

В исходном литом состоянии сплав демонстрирует низкую прочность – значения условного предела текучести и предела прочности равны 50,5 МПа и 96,8 МПа, соответственно. Пластичность в данном состоянии оказывается также низкой – относительное удлинение составляет всего 4,1%. Гомогенизация приводит к некоторому ухудшению механических свойств, например,  $\sigma_b$  уменьшается до 78 МПа, а относительное удлинение – до 3,0%. Однако, условный предел текучести остается на уровне 50 МПа. В свою очередь, после всестороннейковки в обоих состояниях отмечается значительное увеличение прочности. Так, условный предел текучести и в литом, и в гомогенизированном состояниях возрастает ~ в 4 раза, до 199,0 МПа и 193,2 МПа, соответственно. В свою очередь, при сходных значениях  $\sigma_{0,2}$ , образец в гомогенизированном состоянии демонстрирует предел прочности, равный 308,2 МПа, тогда как  $\sigma_b$  послековки образца в литом состоянии значительно ниже и составляет 264,4 МПа. Однако, пластичность в литом состоянии несколько больше ( $\delta = 9,4\%$ ), чем в случае образца в гомогенизированном состоянии ( $\delta = 7,2\%$ ).

### **МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ $Nd_2Fe_{14}B$ В РАЗЛИЧНОМ СТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ: ОТ МОНО- ДО НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО**

Терёшина И.С.<sup>1,2</sup>, Иванов Л.А.<sup>1</sup>, Политова Г.А.<sup>2</sup>, Андреев А.В.<sup>3</sup>,  
Добаткин С.В.<sup>2</sup>, Бурханов Г.С.<sup>2</sup>, Каминская Т.П.<sup>1</sup>, Кудреватых Н.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В.Ломоносова, Физический факультет, Москва

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, Москва

<sup>3</sup>Institut of Physics CAS, Prague, Czech Republic

<sup>4</sup>Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Екатеринбург

Соединения со структурой типа  $Nd_2Fe_{14}B$  и материалы на их основе обладают уникальными магнитными свойствами и занимают особое место среди других материалов, широко используемых в различных областях современной промышленности. Для разработки новых высокоэнергоемких стабильных магнитотвердых материалов наиболее актуальной является информация как об основных магнитных характеристиках соединений, составляющих их основу, так и о связи структурных и магнитных характеристик конечного продукта,

демонстрирующего высокие функциональные свойства. Объектами нашего исследования стали соединения  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $(\text{Nd},\text{Pr})_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ ,  $(\text{Nd},\text{Ho})_2(\text{Fe},\text{Co})_{14}\text{B}$ . В работе исследованы монокристаллические образцы фазы  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ , полученные по методу Чохральского, поликристаллические образцы полученные методом индукционной вакуумной плавки, а также сплавы, близкие по стехиометрическому составу к фазе  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$  марок MQP-B и MQP-B+, приобретенные у производителя (Magnequench International). Элементный состав образцов определялся методом энергодисперсионного анализа. Фазовый состав образцов исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА). По результатам РСА установлено, что все исследованные образцы содержат свыше 90 % основной фазой типа  $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ . Для получения нанокристаллических образцов были использованы две технологии: спиннингование быстрозакаленных сплавов (БЗС) и интенсивная пластическая деформация (ИПД). Структура изучалась методами сканирующей электронной (СЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Основные магнитные характеристики были исследованы с помощью стандартных магнетометрических методов в широкой области температур от 4.2 до 1000 К в магнитных полях до 14 Тл.

Для всех монокристаллических образцов были определены температуры магнитных фазовых переходов, намагниченность насыщения и тип магнитной анизотропии. Для всех нанокристаллических образцов были исследованы петли магнитного гистерезиса, определены остаточная намагниченность и коэрцитивная сила.

В работе установлена связь магнитных гистерезисных свойств образцов после процедур спиннингования БЗС и ИПД с их структурой. Так, к примеру, методом СЭМ установлено, что структура материала, подвергнутого спиннингованию, может меняться в широких пределах: от микрокристаллической, с размером зерна в несколько микрон, до аморфной, для которой характерно полное отсутствие дальнего порядка. Средний размер зерен основной фазы БЗС варьируются в зависимости от состава от 25 до 100 нм. Величина коэрцитивной силы достигает значений 20 кЭ – 22 кЭ при комнатной температуре и возрастает почти в два раза при понижении температуры до 100 К.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-03-00744 и 16-33-60226 мол-а-дк.*



## ИЗУЧЕНИЕ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНА В РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Бетехтин В.И.<sup>1</sup>, Кардашев Б.К.<sup>1</sup>, Нарыкова М.В.<sup>1</sup>, Кадомцев А.Г.<sup>1</sup>,  
Колобов Ю.Р.<sup>2</sup>, Манохин С.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург

<sup>2</sup>Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, НОЦ "Наноструктурные материалы и нанотехнологии",  
Белгород

Упруго-пластические свойства, особенно модуль Юнга (Е), являются важными и практически очень малоизученными для наноструктурированных металлов и сплавов характеристиками механических свойств. Важную информацию об упруго-пластических свойствах можно получить из анализа характеристик упругой и обратимой микропластической деформации (амплитудно-независимого декремента и условного предела микротекучности), которые связаны с колебательным движением дислокаций [1].

Рассмотрим результаты изучения упруго-пластических свойств титана наноструктурированного ВТ1-0, полученного методом интенсивной пластической деформации (ИПД) с использованием поперечно-винтовой и продольной прокаток. Химический состав исследуемого ВТ1-0 представлен в таблице 1. В таблице 2 приведены значения плотности и упруго-пластических свойств для следующих состояний: КЗ – крупнозернистое, НС – наноструктурированное.

Таблица 1. Химический состав титана марки ВТ1-0.

| Сплав ВТ1-0 | Содержание элементов, вес. %, Ti-основа |      |       |                |       |                |                |
|-------------|-----------------------------------------|------|-------|----------------|-------|----------------|----------------|
|             | Al                                      | Fe   | Si    | O <sub>2</sub> | C     | N <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> |
| Фактически  | 0,01                                    | 0,12 | 0,002 | 0,143          | 0,004 | 0,003          | 0,0008         |

Исходная микроструктура сплава марки ВТ1-0 в продольном и поперечном сечениях не имеет отличительных особенностей, зерна имеют пластинчатую морфологию и характеризуются поперечными размерами ~10 мкм и продольными ~150 мкм. После ИПД наблюдается однородная микроструктура; средний размер зерен имеет значение 294±5 нм в продольном сечении и 257±7 нм в поперечном.

Более низкое значение плотности ВТ1-0 в КЗ состоянии связано, вероятно, с наличием дефектов (несплошностей) в исходных заготовках. Так, после обработки образцов (КЗ) высоким гидростатическим давлением их плотность увеличилась от 4,5032 до 4,5076 г/см<sup>3</sup>.



Таблица 2. Плотность  $\rho$ , модуль Юнга  $E$  и амплитудно-независимый декремент  $\delta_i$  для ВТ1-0.

| ВТ1-0 (состояние) | $\rho$ , g/cm <sup>3</sup> | $E$ , GPa | $\delta_i$ , 10 <sup>-5</sup> |
|-------------------|----------------------------|-----------|-------------------------------|
| КЗ                | 4,5032                     | 108,06    | 94                            |
| НС                | 4,6182                     | 89,36     | 352                           |

После ИПД модуль Юнга существенно уменьшился в сравнении с КЗ состоянием, а декремент - увеличился. Полученный результат представляется естественным, поскольку с точки зрения любой теории, рассматривающей взаимодействие дислокаций с точечными дефектами, введение дислокаций в образец (в данном случае при ИПД) и должно вести к росту декремента и падению модуля [1]. Аналогичное по характеру изменение упруго-пластических свойств было обнаружено и при другом методе ИПД – криопротатке [2].

Рассматриваются другие факторы, которые привели к столь значительному уменьшению модуля Юнга.

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда - проект №15-12-30010.*

#### **Литература.**

- [1] Никаноров С.П., Кардашев Б.К. Упругость и дислокационная неупругость кристаллов. М.: Наука, 1985. 254 с.  
 [2] Москаленко В.А., Бетехтин В.И., Кардашев Б.К., Кадомцев А.Г., Смирнов А.Р., Смолянец Р.В., Нарыкова М.В. // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 8. С. 1539–1545.

### **ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИНАМИЧЕСКОГО КАНАЛЬНО-УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ МЕДНЫХ ОБРАЗЦОВ**

Бодров А.С., Зелепугин С.А.

*Томский государственный университет, Томск*

*Томский научный центр СО РАН, Томск*

*alex.bodrov@mail.ru*

Одной из актуальных проблем в современном материаловедении является получение объемных наноструктурных и ультрамелкозернистых (УМЗ) металлических материалов. По сравнению с крупнозернистыми аналогами, УМЗ металлы и сплавы обладают улучшенными свойствами – повышенной прочностью, высокой усталостной прочностью, ударной вязкостью и др. На основе метода равноканального углового прессования (РКУП) в РФЯЦ ВНИИТФ (г. Снежинск) был разработан метод

динамического канально-углового прессования (ДКУП) [1], позволяющий значительно повысить скорость пластического деформирования и сохранить высокие пластические характеристики после измельчения структуры образца, что недостижимо при РКУП. В данной работе при помощи численного моделирования в трехмерной постановке исследуется процесс интенсивного пластического деформирования медных образцов при ДКУП для динамической схемы нагружения. Расчеты проводятся методом конечных элементов в рамках модели повреждаемой упругопластической среды [2].

Процесс ДКУП моделируется на примере медных образцов сечением 16x16 мм, длиной 65 мм. На тыльной поверхности образца задается постоянная нагрузка  $P = 0.5$  ГПа, моделирующая давление пороховых газов, начальная скорость образца 100 м/с. Угол пересечения каналов составляет  $90^\circ$  с наклонной площадкой под углом  $45^\circ$  в области внешнего угла. На рис. 1 представлены некоторые результаты численного моделирования.

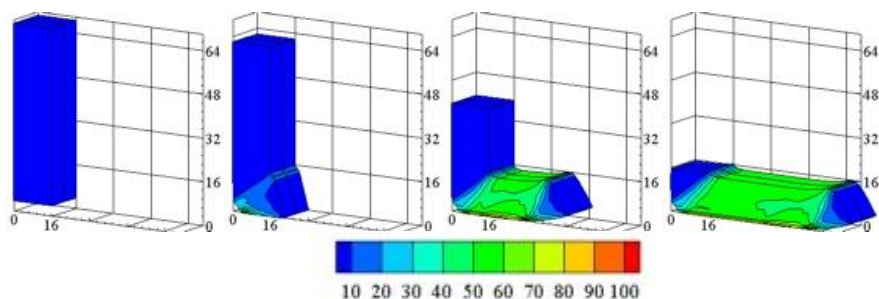


Рис. 1. Изолинии удельной энергии сдвиговых деформаций (кДж/кг) в образце в различные моменты времени процесса: 0 мкс, 60 мкс, 260 мкс и 480 мкс.

Наблюдается идентичность полей пластического деформирования в поперечном направлении, но в продольном направлении имеет место неравномерность деформирования, что особенно заметно в передней и тыльной частях образца.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках государственного задания №2014/223 (код проекта 1943) и РФФИ (код проекта 16-43-700774).*

1. Шорохов Е.В., Жгилев И.Н., Хомская И.В. и др. Высокоскоростное деформирование металлических материалов методом канально-углового

прессования для получения ультрамелкозернистой структуры // Деформация и разрушение материалов. 2009. № 2. С. 36–40.

2. Зелепугин С.А., Зелепугин А.С., Бодров А.С., Олимпиева Н.В. Трехмерное моделирование процессов пластического деформирования металлических образцов при динамическом канально-угловом прессовании // Изв. вузов. Физика. 2013. Т. 56. № 7-3. С.50–52.

**УСТОЙЧИВОСТЬ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ФАЗ,  
ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ РАСПАДА  
ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА, В МАГНИЕВЫХ  
СПЛАВАХ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Лукьянова Е.А.<sup>1,2</sup>, Рохлин Л.Л.<sup>1</sup>, Добаткина Т.В.<sup>1</sup>, Тарытина И.Е.<sup>1</sup>,  
Королькова И.Г.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

<sup>2</sup>*НИТУ «МИСис», Лаборатория гибридных наноструктурных материалов,  
Москва, helenelukyanova@gmail.com*

Редкоземельные металлы (РЗМ) известны как легирующие добавки в конструкционных магниевых сплавах для обеспечения их высоких прочностных свойств, особенно в условиях повышенных температур. Высокий эффект упрочнения магниевых сплавов с РЗМ достигается в результате выделения ультрадисперсных фаз в процессе распада пересыщенного магниевого твердого раствора при старении и обусловлен растворимостью РЗМ, уменьшающейся с понижением температуры. Однако, как и в алюминиевых сплавах, в магниевых сплавах с РЗМ может наблюдаться явление возврата после старения, приводящее к разупрочнению состаренных сплавов, если они подвергаются дополнительному нагреву при более высокой температуре, чем упрочняющее старение. Возврат связан с устойчивостью ультрадисперсных фаз и проявляется вследствие растворения продуктов распада. В настоящей работе рассмотрено явление возврата после старения в магниевых сплавах, содержащих РЗМ иттриевой подгруппы – диспрозий, иттрий и гадолиний.

Исследованы двойные сплавы Mg-Dy, Mg-Y, Mg-Gd, тройной сплав Mg-Y-Gd, а также опытно-промышленный сплав ИМВ7-1 системы Mg-Y-Gd-Zr в горячепрессованном состоянии. Сплавы подвергались упрочняющему изотермическому старению при 200°C в течение 32-100 ч, обеспечивающему достижение максимальных значений твердости. Состаренные образцы подвергались обработке на возврат путем нагрева их до температур 225-325°C с выдержкой до 128 ч. Возврат после старения в сплавах устанавливался на основании измерений удельного

электросопротивления, которое является наиболее точным и надежным методом при определении растворения и выделения богатых редкоземельными металлами фаз. Также проводились измерения твердости (НВ) сплавов, чтобы проследить, как сказывается возврат на упрочнении, связанном с распадом пересыщенного твердого раствора. Микроструктуру анализировали с помощью оптической и просвечивающей электронной микроскопии.

Результаты показали, что во всех рассматриваемых сплавах с РЗМ иттриевой подгруппы достоверно наблюдается склонность к возврату после старения. Степень возврата оказалась различной для сплавов с различными РЗМ, так в сплавах с диспрозием и иттрием возврат проявлялся интенсивнее, чем в сплавах с гадолинием. В то же самое время в сплавах Mg-Gd с большим содержанием РЗМ возврат после старения протекал в большей степени, чем в менее легированных сплавах. Повышение температуры обработки на возврат приводило к увеличению степени возврата, возрастанию удельного электросопротивления, свидетельствующего о растворении в магниевом твердом растворе продуктов распада, образовавшихся на предыдущих стадиях старения, и как следствие к большему разупрочнению сплавов.

Физической природой процесса возврата после старения является термическая нестабильность ультрадисперсных фаз, образовавшихся в процессе упрочняющего старения. В случае магниевых сплавов с РЗМ причиной возврата могут быть упругие напряжения вокруг частиц, возникающие в матрице магниевом твердого раствора при его распаде. Возникновение такого рода упругих напряжений вокруг выделившихся частиц соответствует электронномикроскопическим наблюдениям микроструктуры сплавов с РЗМ иттриевой подгруппы. Упругие напряжения возникают в результате когерентности между выделившимися частицами и матрицей магниевом твердого раствора.

### **ВЛИЯНИЕ КРАТКОВРЕМЕННОГО И ДЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ НА МИКРОСТРУКТУРУ СТАЛИ 10Х9В2МФБР**

Борисова Ю.И., Дудко В.А.

*Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, Белгород, borisovayuliya94@mail.ru*

Высокохромистые стали мартенситного класса с 9% хрома широко используются для компонентов энергоблоков угольных электростанций, работающих при суперсверхкритических параметрах пара. Однако, процессы деградации микроструктуры при длительном старении таких сталей исследованы не достаточно подробно. В данной работе основное внимание

уделено исследованию закономерностей выделения частиц фазы Лавеса при старении стали 10X9B2МФБР.

В работе была исследована сталь 10X9B2МФБР, Fe – 0.1C – 8.75Cr – 0.17Si – 0.54Mn – 1.60W – 0.51Mo – 0.23V – 0.07Nb – 0.04N – 0.003B – 0.21Ni (масс.%). Термическая обработка стали состояла из нормализации при 1050°C и последующего отпуска при 720–750°C в течение трех часов. Заготовки для фольг были вырезаны из термически обработанной заготовки для образца на ползучесть и из захватной части образцов, испытанных на ползучесть при температуре 650°C и начальных напряжениях 100 и 80 МПа, которые привели к разрушению за 2298 и 12500 часов, соответственно. Исследование фольг и углеродных реплик проводилось с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ, оснащенного приставкой INCA для энергодисперсионного анализа химического состава частиц. Разориентировки границ рассчитывались методом линий Кикучи.

Дислокационная структура мартенсита в стали 10X9B2МФБР после отпуска сохранилась. Средний размер реек после отпуска составил 330 нм, размер карбидов  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$  110 нм, карбонитридов  $\text{Me}(\text{C}, \text{N})$  31 нм, плотность дислокаций внутри реек составила  $6,2 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ . Старение в течение 2298 часов, за исключением выделения фазы Лавеса, не привело к заметным изменениям микроструктуры. Средний размер карбидов  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$  незначительно увеличился до 130 нм; средний размер частиц  $\text{Me}(\text{C}, \text{N})$  до 50 нм; средняя толщина реек и плотность дислокаций внутри них практически не изменились и составили 380 нм и  $5,8 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$ , соответственно. Произошло выделение фазы Лавеса со средним размером частиц 274 нм преимущественно по большеугловым границам. Длительное старение в течение 12500 часов привело к более заметным микроструктурным изменениям. Размер реек увеличился до 420 нм, а плотность дислокаций внутри реек уменьшилась до  $4,7 \times 10^{13} \text{ м}^{-2}$ . Средний размер частиц карбидов  $\text{Me}_{23}\text{C}_6$  составил 157 нм, а фазы Лавеса 591 нм. Средний размер карбонитридов  $\text{Me}(\text{C}, \text{N})$  после длительного старения увеличился до 50 нм.

Частицы фазы Лавеса выделяются преимущественно на большеугловых границах. Однако, было обнаружено небольшое количество частиц фазы Лавеса расположенных на малоугловых границах после старения в течение 12500 часов. Их размер был примерно в 5 раз меньше, чем частиц, расположенных на большеугловых границах. Из-за преимущественного выделения частиц фазы Лавеса по большеугловым границам, их вклад в дисперсионное упрочнения стали незначителен.

*Работа выполнена в рамках Гранта Президента РФ МК-3279.2015.8, договор об условии использования гранта № 14.Y30.15.3279-МК.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЛИТЕЙНЫХ СВОЙСТВ ТЕРМИЧЕСКИ УПРОЧНЯЕМЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al-Ca

Дорошенко В.В., Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А.  
НИТУ «МИСиС», Москва

Целью исследований в данной работе является изучение структуры и литейных свойств сплавов на основе системы Al–Ca с добавками Sc, Zn, Mg, Fe, Si, Ni, Cu, Mn и Zr. Выбор обоснован тем, что кальций с алюминием образует эвтектику  $L \rightarrow (Al) + Al_4Ca$  (объемная доля эвтектической фазы  $\approx 33\%$ ), являющуюся более дисперсной по сравнению с кремниевой. А значит можно ожидать более высоких свойств и механических, и пластических свойств. Чтобы добиться наилучших показателей пластичности, проводили сфероидизирующий отжиг в интервале температур от 200 до 600 °C. В качестве упрочнителя использовалась добавка скандия (0,3% от массы).

После предварительных исследований, заключавшихся в анализе структуры и результатов проб, для дальнейших экспериментов были отобраны группы сплавов системы Al-Ca-Sc-X, представленные в таблице 1.

Таблица 1 – Объекты и средства исследования

| Сплав              | Шихтовые материалы                                                               | Оборудование и инструмент                                                                                                                                                                       |
|--------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Al-6Ca-0,3Sc-10Mg  | A99, Mr90,<br>Ц0, Kp0,<br>Al-10Fe,<br>Al-20Ni,<br>Al-10Mn,<br>Al-18Ca,<br>Al-2Sc | Электропечь сопротивления, плавильный инструмент, тигли графитошамотные, графитовые изложницы, средства для измерения температуры, проба на горячеломкость «арфа», муфельные электрические печи |
| Al-4Ca-0,3Sc-12Zn  |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                 |
| Al-6Ca-0,3Sc-0,6Si |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                 |
| Al-6Ca-0,3Sc-0,7Fe |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                 |
| Al-6Ca-0,3Sc-3Ni   |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                 |
| Al-7Ca-0,3Sc-1Mn   |                                                                                  |                                                                                                                                                                                                 |

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



Рис.1. Пример отливки «Арфа» из сплава Al-6Ca-0,3Sc-0,6Si

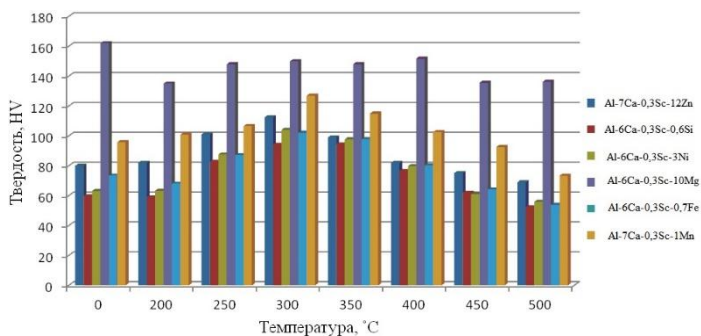


Рис.2. Результаты измерения твердости НВ

В результате, пришли к заключению, что:

1. Наиболее перспективной системой в данной области сплавов является Al-Ca-0,3Sc-Mn, поскольку она позволяет добиться наилучшего сочетания литейных и механических свойств.

2. Наибольшего упрочнения, связанного с образованием наночастиц фазы  $Al_3Sc$  в процессе отжига, сплавы достигают при температуре 300 °C.

*Работа выполнена под руководством профессора, д.т.н. Белова Н.А. в рамках гранта РНФ 14-19-00632.*

## РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПОВ ДОСТИЖЕНИЯ ВЫСОКОГО КОМПЛЕКСА СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ, ПЛАКИРОВАННЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИМИ АУСТЕНИТНЫМИ СТАЛЯМИ

Колдаев А.В., Зайцев А.И., Карамышева Н.А.

*ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, Москва*

*koldaevanton@gmail.com, aizaitsev1@yandex.ru, nkmet20@yandex.ru*

Разработаны принципы создания высокопрочных низкоуглеродистых микролегированных сталей плакированных коррозионностойкими аустенитными сталями. Впервые, для одновременного достижения высокой прочности, коррозионной стойкости и других свойств использованы процессы наноструктурирования стали, что обеспечат увеличение в 2-2,5 комплекса служебных свойств, при снижении затрат, металлоемкости. Для основного слоя разработаны два типа низкоуглеродистых микролегированных Ti-Nb-V и Mo-Ti сталей. на основе

термодинамического расчета фазовых равновесий и кинетического моделирования зарождения и роста избыточных фаз установлено, что в низкоуглеродистых Mo-Ti микролегированных высокопрочных сталях основным типом выделений, контролирующих механизмы зернограницного и дисперсионного упрочнения, является гцк-карбид на основе TiC. Показано, что понижение температуры окончания прокатки увеличивает вклад гцк-карбидных выделений в сдерживание рекристаллизации и измельчение зерна при термдеформационной обработке, однако, уменьшается доля титана, оставшегося на формирование межфазных и ферритных наноразмерных выделений, контролирующих дисперсное упрочнение.

На основании полученных результатов разработан химический состав и режимы термдеформационной обработки низкоуглеродистой Mo-Ti микролегированной стали, обеспечивающие получение полностью ферритной микроструктуры и высокого комплекса прочностных и других служебных свойств. Результаты испытания полученных образцов проката показали, что наиболее высокий комплекс прочностных свойств (предел текучести – более 750 МПа, временное сопротивление – более 850 МПа) при хорошей пластичности (относительное удлинение – 19%) имеют место при температурах окончания прокатки 880-900°C и смотки полосы в рулон – 650°C. На основании результатов моделирования горячей прокатки на установке Gleeble-3500 и лабораторном прокатном стане ДУО – 300 показано, что при использовании высоких температур нагрева заготовок и конца прокатки порядка 1250 и 900 °C можно достичь указанных высоких прочностных характеристик проката и из низкоуглеродистых Ti-Nb-V микролегированных сталей.

Установлено, что повышению однородности деформации слоев двухслойных заготовок из рассматриваемых типов сталей способствует повышение температуры их нагрева и окончания прокатки до 1250 и 900°C соответственно, что совпадает с установленным оптимальным температурным режимом горячей прокатки разработанных низкоуглеродистых микролегированных Ti-Nb-V и Mo-Ti сталей. Это позволяет достичь высоких показателей, кроме комплекса механических свойств стали основного слоя, качества соединения слоев и плакированного проката, в целом.

*Работа выполнена в рамках соглашения о предоставлении субсидии от 30.06.2014 г. № 14.576.21.0022. Уникальный идентификатор ПНИ (проекта) REMEF157614X0022.*



## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ СПЛАВ ПАМЯТИ ФОРМЫ МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

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

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
nacakina@mail.ru*

Никелид титана обладает рядом специфических механических характеристик, представляющих интерес в различных сферах человеческой деятельности: сверхэластичность, соблюдение закона запаздывания, эффект памяти формы [1 - 2]. Наноструктурирование нитинола позволяет эффективно регулировать свойства сплава (изменение гистерезиса, металлоемкости материала и т.д.), приводит к более низкому по сравнению с микроструктурным нитинолом удельному весу и достаточно высоким параметрам формоизменения при наличии ЭПФ и сверхэластичности, лучшему совпадению изделия по геометрическим параметрам с изогнутыми участками протезируемого органа, уменьшению сечения в транспортном положении.

Целью данной работы являлось исследование свойств проволоочных образцов наноструктурированного NiTi, предназначенного для медицинского применения.

Коррозионные испытания методом погружения в растворы, моделирующие кислотность и/или состав физиологических сред (стандартные буферные растворы с pH 1,68, 3,56, 4,01 и 9,18, нейтральный 0,9 масс. % раствор хлорида натрия и искусственная плазма). Анализ проводился на последовательном атомно-эмиссионном спектрометре с индукционной плазмой «ULTIMA 2» фирмы «HORIBA Jobin Yvon» с целью использования метода АЭС с ИНП (атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой).

Статические механические испытания проводились на универсальной испытательной машине INSTRON 3382. Микротвердость определяли с помощью оснащенного оптическим микроскопом прибора WOLPERT GROUP 401/402 – MVD с компьютерным управлением. Испытания проводили по схеме "микро-Виккерс", используя алмазный индентор размером 10 мкм и нагрузки в размере 100 – 200 гс. Проволоочные образцы фиксировали специальной твердеющей смесью.

Для экспериментов использовались проволоки наноструктурного никелида титана в 3-х состояниях: после поставки (после волочения), после отжига (450 °С, 15 мин. выдержки), после шлифовки.

Исследования показали значительное повышение свойств материала в сравнении с микроструктурным сплавом. Отмечено, что все

виды обработки улучшают механические характеристики материала, но отжиг понижает его коррозионную стойкость.

*Работа выполнена при поддержке программы РФФИ № 15-33-70006 «мол\_а\_мос» и 14-29-10208 «офи\_м».*

#### **Литература:**

1. Marjan Bahrami Nasab, Mohd Roshdi Hassan. Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review // Trends in Biomaterials and Artificial Organs, 2010. - Vol. 24(1). – P. 69 – 82
2. Гюнтер В.О., Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Чекалкин Т.Л. Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.

### **ЛИТЬЕ С КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК С ЭЛЕМЕНТАМИ НАНОСТРУКТУРЫ**

Денисов М.С.

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
Владимир, denisovmaxim90@mail.ru*

Рассмотрена возможность получения литых заготовок Ø82x70мм с принципиально новыми физико-механическими свойствами, методом литья с кристаллизацией под давлением.

На примере алюминиевого сплава А99 экспериментально показано, что за счет высокого наложения давления можно повысить основные физико-механические свойства металла, получить равномерную, квазикристаллическую структуру металла во всем объеме заготовки [1].

Для формирования равномерной структуры в отливки, с высокими механическими свойствами, предполагается накладывать давление на жидкий металл 500 МПа [4,5,6].

Процесс опрессовки металла осуществлялся следующим образом: металл свободной заливкой подается полость формы. С помощью пресс-плунжеров металл сжимается, при этом обеспечивается четкое формообразование отливки. По мере образования корки по поверхности отливки к пресс-плунжерам прикладывали дополнительное усилие, под влиянием которого, сопротивление корки преодолевалось, а давление накладывали на незакристаллизовавшийся металл, впрессовывая при этом внутрь отливки дополнительный объем металла, необходимый для компенсации усадки.

Применяемая технология обеспечивает такое состояние, при котором механизм процесса упорядочивания атомов обеспечит формирование квазикристаллической структуры с требуемым сочетанием

аморфной и кристаллической фаз. Повышение физико-механических свойств, обеспечивается за счет организации более сильных и эффективных межатомных связей.

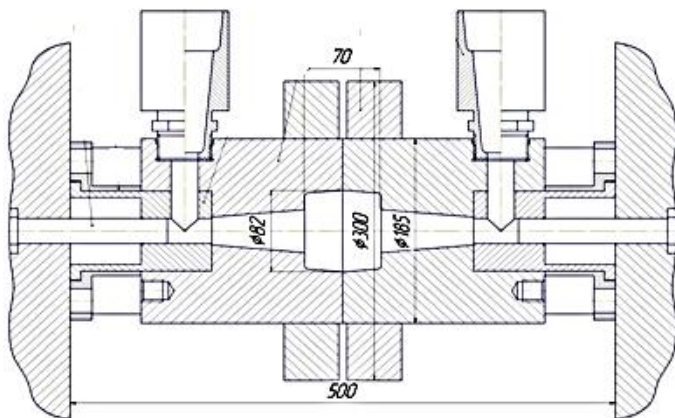


Рис. 1. Схема наложения давления на кристаллизующийся металл

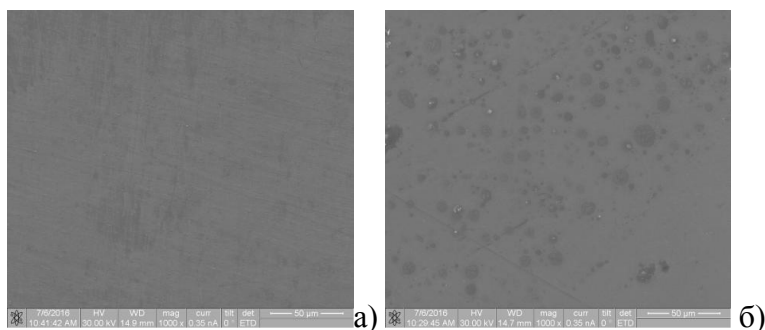


Рис.2. Микроструктура сплава В95 полученного с кристаллизацией под давлением 500 МПа а) и микроструктура того же сплава полученного по традиционной технологии б)

Частичная, дозируемая аморфизация сплава может способствовать аккумуляции энергии межатомных взаимодействий. Принципиально новым подходом к переводу расплава в аморфное состояние, выдвигаемое в представленной работе, является сближение атомов расплава на максимально близкое расстояние. В условиях всестороннего сжатия предполагается компактировать атомы таким образом, чтобы формировались ассоциативные группы из нескольких атомов – кластеров, имеющих кристаллическую структуру. Аморфная составляющая с более

высоким уровнем энергии межатомных взаимодействий обладает более высоким сопротивлением к сдвиговым деформациям, в то время как кристаллическая часть способствует внутренним перераспределениям напряжений, что в совокупности предопределяет более эффективное использование сил межатомных связей, общее повышение механических свойств сплава без изменения его химического состава.

**Список литературы:**

1. Коростелев В.Ф., Хромова Л.П. Управление формированием квазикристаллической структуры и свойств сплавов специального назначения. М.: Издательство Новые технологии – 208 с.: ил. ISBN 978-5-94694-028-3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА КОНЦЕНТРАЦИЮ  
ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В ОБЪЕМЕ ДИСПЕРСНО-  
УПРОЧНЕННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Аникеев А.Н.<sup>1</sup>, Чуманов И.В.<sup>2</sup>, Седухин В.В.<sup>3</sup>, Арсентьева А.С.<sup>4</sup>,  
Ладыгин С.Ю.<sup>5</sup>

*Южно-Уральский государственный университет (филиал), Златоуст  
anikeev-ml@mail.ru, chumanoviv@susu.ru, wadik\_zlat@mail.ru,  
nastya.arsenteva888@gmail.com, sergoi762@gmail.com*

В настоящее время активно развивается направление получения упрочненных материалов. При упрочнении материалов основным критерием выступает распределение частиц по объему получаемых деталей. Одним из перспективных направлений, позволяющих управлять расположением дисперсных частиц при кристаллизации металла, является введение в металл дисперсно-упрочняющих частиц в процессе центробежного литья [1-3].

Стали, применяемые при изготовлении ответственных деталей машин и конструкций, должны иметь мелкозернистую структуру, так как в этом случае они имеют более высокий комплекс механических свойств по сравнению со сталями, имеющими крупнозернистую структуру [4, 5]. Введение присадки карбида кремния и карбида вольфрама в процессе получения центробежно-литой заготовки может способствовать получению более мелкозернистой структуры.

В качестве материала образцов выбрана марка стали Сталь 20. Основной металл для получения образцов был расплавлен в индукционной печи, после чего производилась его разливка в установку центробежного литья с показателем скорости вращения изложницы 800 об/мин. Разливка продолжалась в течение 15-20 с. Полученные

заготовки отличны друг от друга содержанием разного количества дисперсно-упрочняющих частиц.

В качестве оборудования для исследования использовался анализатор изображений Thixomet®[6]. Кристаллическая структура исследуемых образцов неравномерная, выражен обезуглероженный слой внешнего края отливки (слой 1) и следующий за ним слой с более высоким содержанием углерода (слой 2), затем наблюдается основной материал отливки (слой 3).

Проведена термическая обработка исследуемых образцов, а именно отжиг при температуре 840 °С. Далее образцы выдержаны в печи в течение 4 часов. Далее выполнен подсчет количества и плотности дисперсно-упрочняющих частиц карбида вольфрама до и после термической обработки. Данные оформлены в табл. 1.

Таблица 1 – Подсчет количества дисперсных частиц

| Слой | Образец №1<br>до т/о | Образец №1<br>после т/о | Образец №2<br>до т/о | Образец №2<br>после т/о | Площадь, мм <sup>2</sup> |
|------|----------------------|-------------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------|
| 1    | 63                   | 171                     | 36                   | 126                     | $4 \times 10^{-4}$       |
| 2    | 21                   | 148                     | 22                   | 112                     | $4 \times 10^{-4}$       |
| 3    | 34                   | 179                     | 36                   | 86                      | $4 \times 10^{-4}$       |

Анализируя полученные данные в табл. 1, после термической обработки наблюдается увеличение количества частиц более чем в 2 раза в каждом слое.

Таким образом, по результатам исследований микроструктуры центробежно-литых деформированных заготовок и полученных в ходе них данных, можно сделать вывод, что введение дисперсно-упрочненных частиц карбида вольфрама распределяется в различных количествах в слоях заготовки. После проведения термической обработки количество карбидов вольфрама увеличилось, что свидетельствует о выпадении частиц во вторичную фазу.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки по Соглашению №14.574.21.0122 (уникальный идентификатор программы RFMEF157414X0122).*

1 Чуманов И. В. Упрочнение металлических материалов дисперсными тугоплавкими частицами / И. В. Чуманов, В. И. Чуманов, А. Н. Анисеев – Проблемы черной металлургии и материаловедения, 2010. – № 1. – С. 24-29.

2 Чуманов И. В. Получение дисперсно-упрочненных полых заготовок для роторных диспергаторов / И. В. Чуманов, В. И. Чуманов, А. Н. Анисеев – Металлург, 2011. – № 6. – С. 69-72.

3 Анисеев А. Н. Исследование влияния упрочняющей фазы на химическую неоднородность металлических материалов при центробежном литье / А. Н.

Аникеев, В. И. Чуманов, И. В. Чуманов – Электрометаллургия, 2012. – № 6. – С. 23-25.

4 Чуманов И. В. Повышение износостойкости стали путем ввода карбида титана при кристаллизации слитка / И. В. Чуманов, В. И. Чуманов, Д. А. Пятыгин, Е. Е. Телянова – Электрометаллургия, 2008. – № 2. – С. 32-35.

5 Singla S. Wear behavior of weld overlays on excavator bucket teeth / S. Singla, J. S. Grewal, A. S. Kang – Procedia Materials Science, 2014. – Vol. 5 – P. 256-266.

6 Официальный сайт анализатора Thixomet – <http://www.thixomet.ru/?src=cal-24-01-2005-rus.html>

## УПРОЧНЕНИЕ РЕЛЬСОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

Громов В.Е.<sup>1</sup>, Перегудов О.А.<sup>1</sup>, Морозов К.В.<sup>1</sup>, Иванов Ю.Ф.<sup>2,3</sup>,

Аксёнова К.В.<sup>1</sup>

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

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

<sup>3</sup>*Томский политехнический университет, Томск*

*[gromov@physics.sibsiu.ru](mailto:gromov@physics.sibsiu.ru)*

Целью настоящей работы является количественный анализ структуры рельсов после двух режимов эксплуатации (пропущенный тоннаж 500 и 1000 млн. тонн брутто) (табл.). Установлено, что наиболее существенные преобразования структуры материала выявляются на поверхности рельсов. Во-первых, эксплуатация рельсов приводит к фрагментации структуры стали, т.е. делению зерен на области с малоугловой разориентацией. Размеры фрагментов зависят как от степени эксплуатации рельсов, так и от расстояния анализируемого слоя от поверхности выкружки. Средние размеры фрагментов более, чем в 8 раз снижаются при увеличении пропущенного тоннажа от 500 млн. т до 1000 млн. т брутто. Одновременно с этим увеличивается степень разориентации фрагментов. Во-вторых, эксплуатация рельсов сопровождается преобразованием дислокационной субструктуры: наблюдается переход от субструктуры дислокационного хаоса к преимущественно сетчатой субструктуре. В-третьих, более, чем в 6 раз возрастает величина кривизны-кручения кристаллической решетки стали. Это свидетельствует об увеличении внутренних полей напряжений в стали при эксплуатации. В-четвертых, выявляется преобразование карбидной подсистемы стали: разрушение исходных частиц цементита и образование новых частиц наноразмерного диапазона на границах субзерен и на дислокациях.

Таблица. Характеристики структуры рельсовой стали после эксплуатации

| <b>10 мм от поверхности выкружки</b>                     |                |                  |
|----------------------------------------------------------|----------------|------------------|
| Режим эксплуатации рельсов                               | 500 млн. т     | 1000 млн. т      |
| Размер фрагментов, нм                                    | 800            | 800              |
| $\alpha_{аз}$ , градус                                   | 1              | 1                |
| $\langle \rho \rangle \cdot 10^{-10}$ , см <sup>-2</sup> | 4,5            | 4,3              |
| $\rho_{\pm} \cdot 10^{-10}$ , см <sup>-2</sup>           | 3,1            | 2,6              |
| $\chi = \chi_{дл} + \chi_{ушр}$ , см <sup>-1</sup>       | 801 = 764+38   | 848 = 655+193    |
| <b>2 мм от поверхности выкружки</b>                      |                |                  |
| Режим эксплуатации рельсов                               | 500 млн. т     | 1000 млн. т      |
| Размер фрагментов, нм                                    | 600            | 600              |
| $\alpha_{аз}$ , градус                                   | 1              | 1                |
| $\langle \rho \rangle \cdot 10^{-10}$ , см <sup>-2</sup> | 3,6            | 4,3              |
| $\rho_{\pm} \cdot 10^{-10}$ , см <sup>-2</sup>           | 3,6            | 4,2              |
| $\chi = \chi_{дл} + \chi_{ушр}$ , см <sup>-1</sup>       | 1032 = 686+346 | 1004 = 407+0     |
| <b>Поверхность выкружки</b>                              |                |                  |
| Режим эксплуатации рельсов                               | 500 млн. т     | 1000 млн. т      |
| Размер фрагментов, нм                                    | 520            | 60               |
| $\alpha_{аз}$ , градус                                   | 4              | 7                |
| $\langle \rho \rangle \cdot 10^{-10}$ , см <sup>-2</sup> | 4,2            | 5,1              |
| $\rho_{\pm} \cdot 10^{-10}$ , см <sup>-2</sup>           | 3,3            | 5,1              |
| $\chi = \chi_{дл} + \chi_{ушр}$ , см <sup>-1</sup>       | 1066 = 944+122 | 6983 = 1276+5707 |

**Примечания:**  $\alpha_{аз}$  – азимутальная составляющая угла полной разориентации фрагментов,  $\langle \rho \rangle$  – скалярная плотность дислокаций,  $\rho_{\pm}$  – избыточная плотность дислокаций,  $\chi$  – градиент кривизны-кручения кристаллической решетки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (№ проекта 15-12-00010).*

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИ УПРОЧНЕННОЙ БАЛКИ

Громов В.Е.<sup>1</sup>, Костерев В.Б.<sup>4</sup>, Иванов Ю.Ф.<sup>2,3</sup>, Аксёнова К.В.<sup>1</sup>,  
Косинов Д.А.<sup>1</sup>

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

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

<sup>3</sup>Томский политехнический университет, Томск

<sup>4</sup>ООО «Евраз – Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат», Новокузнецк

В настоящей работе методами современного физического материаловедения выполнены исследования и проведен сравнительный анализ структурно-фазовых состояний, дислокационной субструктуры,

механических и трибологических свойств поверхности полки термомеханически упрочненной и неупрочненной двутавровой балки ДТ155 из малоуглеродистой стали 09Г2С, используемой для шахтных монорельсовых дорог.

Основной структурной составляющей стали в неупрочненном состоянии являются зерна феррита. В существенно меньшем количестве присутствуют зерна перлита пластинчатой морфологии. В объеме зерен феррита и в ферритной составляющей зерен перлита выявляется дислокационная субструктура. Дислокации располагаются преимущественно хаотически (структура дислокационного хаоса). Скалярная плотность дислокаций, определенная методом секущих, составляет  $(0,9-1,0) \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Высокотемпературная прокатка и последующее ускоренное охлаждение заготовки приводят к формированию в поверхностном слое двутавровой балки закалочной структуры, а именно, наряду с зернами феррита выявляются зерна, в которых присутствуют кристаллы мартенсита пакетной морфологии. Зерна перлита в поверхностном слое стали двутавровой балки не выявляются. На расстоянии 4 мм и более структура стали сформирована зернами феррита и зернами перлита. Мартенситной структуры нет.

Дефектная субструктура зерен феррита поверхностного слоя стали сформирована преимущественно полосами деформации (полосовая субструктура; 0,75 объема зерна). В существенно меньшем количестве присутствует субструктура дислокационного хаоса (0,2 объема зерна) и субзерна (0,05 объема зерна). В кристаллах мартенсита выявляется сетчатая дислокационная субструктура. Усредненная по всем типам субструктур скалярная плотность дислокаций в поверхностном слое термоупрочненной двутавровой балки составляет  $4,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Таким образом, термомеханическое упрочнение стали 09Г2С привело к формированию в поверхностном слое двутавровой балки морфологически сложной дефектной субструктуры со сравнительно высокой скалярной плотностью дислокаций. Очевидно, что подобное преобразование дефектной субструктуры должно сопровождаться повышением служебных характеристик стали.

Действительно, термоупрочнение стали сопровождается увеличением твердости поверхностного слоя в  $\approx 1,22$  раза при одновременном снижении модуля Юнга в  $\approx 1,18$  раза. Также термоупрочнение стали существенным образом изменяет трибологические характеристики стали, а именно, приводит к увеличению износостойкости поверхностного слоя в  $\approx 1,83$  раза и увеличению коэффициента трения в  $\approx 1,36$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №№ 16-48-420530 п\_а и 16-32-60048 мол\_а\_дк.*



# АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ВЫСОКОМАРГАНЦЕВОЙ TWIP СТАЛИ НА ОСНОВЕ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ

Калиненко А.А., Кусакин П.С.

*Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, Белгород, kusakin@bsu.edu.ru*

В работе было изучено деформационное поведение высокомарганцевой TWIP стали состава Fe-18Mn-0.6C-1.5Al (вес.%) при растяжении с точки зрения образующейся микроструктуры. Для испытаний на растяжение были использованы образцы поперечного сечения 3x1,5 мм и длиной рабочей части 12 мм и скорость перемещения траверсы 2 мм/мин. Испытания на растяжение были остановлены после 20, 40, 60 и 80% деформации для микроструктурных исследований. Микроструктурные исследования заключались в получении картин дифракции обратнорассеянных электронов (EBSD) в растровом электронном микроскопе. Для моделирования деформационного упрочнения была использована модель, включающая взаимодействие дислокаций друг с другом и с границами зерен, согласно формуле (1):

$$\sigma = \sigma_0 + \Delta\sigma_{\text{дисл}} + \Delta\sigma_{\text{гр}} = \sigma_0 + \alpha M G b \sqrt{\rho} + \frac{\beta M G b}{\Lambda} \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  напряжение Пайерлса-Набарро,  $\Delta\sigma_{\text{дисл}}$  упрочнение за счет дислокаций,  $\Delta\sigma_{\text{гр}}$  упрочнение за счет границ зерен и двойников,  $M$  – фактор Тейлора,  $G$  – модуль сдвига,  $\Lambda$  – расстояние между границами зерен, включая двойниковые границы,  $\alpha$  и  $\beta$  – коэффициенты. Плотность дислокаций была рассчитана из картин EBSD и аппроксимирована согласно формуле (2):

$$\rho = 8 \cdot 10^{13} + 6,3 \cdot 10^{13} \cdot (1 - \exp(-6\varepsilon)) \quad (2)$$

где  $\varepsilon$  – истинная деформация. Наилучшее соответствие между моделью и экспериментальной кривой было получено с использованием коэффициентов, приведенным в Таблице 1. На рисунке 1 представлено сравнение экспериментальной и расчетной кривых «напряжение-деформация», а также кривые вкладов отдельных механизмов деформации в упрочнение. Заметно, что расчетная кривая имеет хорошее соответствие с экспериментальной, что подтверждает верность выбранной физической модели.

Таблица 1 – Величины параметров в выражении (1)

| $\alpha$ | $\beta$ | $M$ | $G$ (МПа) | $b$ (м)                | $\sigma_0$ (МПа) |
|----------|---------|-----|-----------|------------------------|------------------|
| 0.25     | 0.37    | 3   | 72000     | $2.54 \times 10^{-10}$ | 160              |

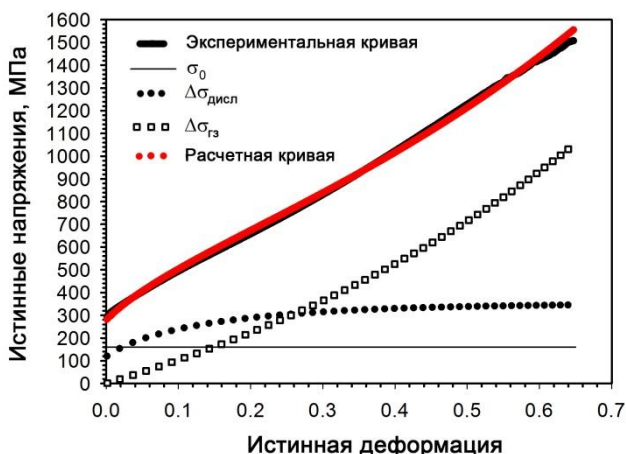


Рис. 1. Экспериментальная и расчетная кривые «напряжение-деформация», и кривые вкладов отдельных механизмов деформации в упрочнение.

Таким образом, определено, что упрочнение высокомарганцевых сталей при растяжении связано с тремя факторами: напряжением Пайерлса-Набарро, увеличением плотности дислокаций и образованием новых высокоугловых границ при двойниковании.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ по контракту №14.584.21.0003 (уникальный идентификатор RFMEFI58414X0003).*

### **ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК И $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

Антонова О.С.<sup>1</sup>, Смирнов В.В.<sup>1</sup>, Кочанов Г.П.<sup>1</sup>, Смирнов С.В.<sup>1</sup>,  
Занин А.А.<sup>2</sup>, Баринов С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,  
osantonova@yandex.ru

<sup>2</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

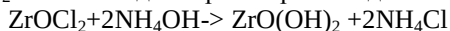
Изделия из материалов на основе диоксида циркония применяются в областях промышленности, где предъявляются повышенные требования к прочности, износостойкости, длительности службы деталей. Кроме того, керамика из диоксида циркония в последнее время применяется при изготовлении медицинских инструментов и имплантатов, что объясняется ее высокой химической стойкостью и износостойкостью. Дальнейшее

повышение прочности позволит расширить применение данной керамики, повысит надежность и сроки эксплуатации изделий.

Одним из основных условий для получения наноразмерной плотной керамики является максимальное снижение скорости рекристаллизационного процесса при спекании. Для этого необходимо выполнить следующие условия: уменьшить температуру и время спекания. Одним из известных методов, соответствующих данному требованию, является спекание керамики в высокочастотных волнах. В настоящее время получило широкое распространение СВЧ-спекание оксидных керамических материалов, при этом возможно снизить температуру спекания на 200-300 °С и получить мелкокристаллическую структуру. Можно предположить, что процесс спекания будет интенсифицироваться с использованием более коротковолновых излучений.

Целью настоящей работы являлось изучение совместного влияния радиационной гамма-обработки и введения спекающих добавок на спекание, формирование фазового состава, механические свойства керамики на основе диоксида циркония.

Порошки  $ZrO_2$ , содержащие стабилизирующую добавку оксида иттрия, получали методом химического осаждения из водных растворов  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  с водным раствором осадителя -  $NH_4OH$  по реакции:



В исходные реагенты добавляли хлорид иттрия из расчета получения 3 мол.% оксида иттрия по отношению к диоксиду циркония. В качестве органической оставляющей использовали водорастворимый полимер с целью увеличения дисперсности. В полученный порошок вводили спекающую добавку (силикат натрия) в количестве 5 масс.%. Полученный порошок прокаливали при 450 °С, после чего прессовали в стальной прессформе (размеры образцов 40х4х4 мм). Керамику спекали и облучали по следующей схеме:

- первая термообработка при 800 °С;
- облучение в диапазоне от 0 до 159 часов;
- повторная термообработка при 1250 °С.

Были проведены исследования влияния облучения и совместного влияния облучения и спекающей добавки на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства. Выявлено, что введение спекающей добавки и проведение операции облучения позволяет получить плотноспеченную керамику (пористость менее 5 %) и прочностью до 390-400 МПа при изгибе. Показано, что параметры кристаллической решетки, соотношение фаз, размер ОКР меняются в зависимости от дозы облучения и их изменения имеют колебательный характер.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ грант № 16-38-00686 мол\_а.*

**МИКРОСТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ ЧИСТОТА ОБРАЗЦОВ  
ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ СПЕКАНИЯ  
НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА  
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОБРАЗЦЕ УСТАНОВКИ**

Григоренко А.В., Лисицин А.В., Власкин М.С., Жук А.З., Школьников Е.И.  
*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва  
presss29@gmail.com*

Стремительное развитие высокотехнологичных отраслей приводит к повышению спроса на монокристаллические корунды, которые широко используются при производстве лазеров, оптических систем, современных интегральных схем, светодиодов, защитных стекол, огнеупорных изделий, катализаторов, сорбентов и т.д.

Цель работы – исследование микроструктуры и химической чистоты образцов в виде гранул  $\alpha$ -оксида алюминия, которые были получены путем спекания нано порошков оксида алюминия на экспериментальной образце установки, для возможности создания промышленной технологии получения сырья для выращивания монокристаллов лейкосапфира.

При высокотемпературном рафинировании уже в интервале температур от  $1100^{\circ}\text{C} \div 1300^{\circ}\text{C}$  преобладает одна единственная стабильная доза оксида алюминия – это  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ . Переход в  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  сопровождается увеличением истинной плотности  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ , спеканием и усадкой слагающих его сферолитов, повышением насыпной массы. Одновременно растут кристаллы в сферолитах при температурах рафинирования ( $1400^{\circ}\text{C} \div 1800^{\circ}\text{C}$ ) и снижаются потери массы рафинированного корунда.

При температуре  $500^{\circ}\text{C} \div 700^{\circ}\text{C}$  начинается процесс образования контактов (мостиков) между частицами корунда. Открытая пористость гранул  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  к моменту достижения  $T \approx 900^{\circ}\text{C} \div 1100^{\circ}\text{C}$  составляет порядка  $45 \div 49\%$ . С  $1200^{\circ}\text{C}$  происходит спекание частиц и уплотнение гранул  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это связано с вязким течением или объемной диффузией материала.

На завершающей стадии спекания при температурах  $1600^{\circ}\text{C} \div 1900^{\circ}\text{C}$  в процессе рекристаллизации, границы зерен перемещаются весьма быстро, вследствие чего большое количество пор оказывается включенными внутрь кристалла и становятся полностью изолированными от внешней поверхности гранулы.

Скорость роста кристаллов  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  определяет их внутреннюю закрытую пористость. Чем медленнее растет кристалл, тем быстрее растворяется пора, т.е. происходит уплотнение на конечной стадии процесса в результате удаления закрытых пор. Напротив, высокая

скорость роста кристалла резко снижает скорость удаления закрытых пор. Пористость, рекристаллизация и диффузия, являются основными факторами, влияющими на эффективность очистки  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ . Исходя из выше сказанного, можно сделать вывод о том, что температура термообработки  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  является одним из ключевых факторов влияющих на эффективность очистки  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  от примесей.

Элементный анализ термообработанных образцов  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  показал, что высоко температурная вакуумная обработка является одним из эффективных способов очистки корунда от примесей. Однако при таком способе очистки возникают некоторые трудности по удалению отдельных примесных элементов, в частности Fe, Gr, Ga и др. Каждый примесный элемент, содержащийся в  $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$  имеет определенное химическое соединение с кислородом, азотом, углеродом и т.д. Каждое химическое соединение имеет четкие термодинамические параметры (Р, Т) при котором оно сублимирует и разлагается на конечные элементы с последующим уходом из материала. Поэтому подбор температуры рафинирования и обеспечение соответствующего вакуума при данной температуре является очень сложной многопараметрической задачей.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта президента РФ для поддержки ведущих научных школ НШ-8406.2016.8*

## **ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ КАРБИНА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА С ЧАСТИЦАМИ УГЛЕРОДА**

Самышкин В.Д., Кондрашов К.В.

*Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
Владимир, simplevladius@mail.ru*

Синтез новых углеродных форм – одно из актуальных направлений современных нанотехнологий. Лазерный синтез наноструктурированного углерода позволяет управлять морфологией конечных структур при помощи варьирования условий эксперимента. Мы демонстрируем синтез линейных цепочек углерода при облучении коллоидной системы, полученной в процессе лазерной абляции мишени шунгита в воде. Реализованные эксперименты позволяют утверждать, что изменение условий воздействия (время облучения и энергия воздействия) при использовании иттербиевого волоконного лазера с длительностью импульса 100 нс приводит к формированию карбиновых структур. Применение такого источника позволяет реализовать процесс самосборки углеродных структур при в объеме коллоида[2].

В рамках данной работы для синтеза карбина предлагается использовать коллоидные системы на водной основе, полученные при воздействии высокоэнергетического (до 10 Дж в импульсе) лазерного излучения с миллисекундной длительностью импульсов на мишени из шунгита [3].

Изменяя диаметр пятна и скорость сканирования реализовывались различные режимы модификации частиц.

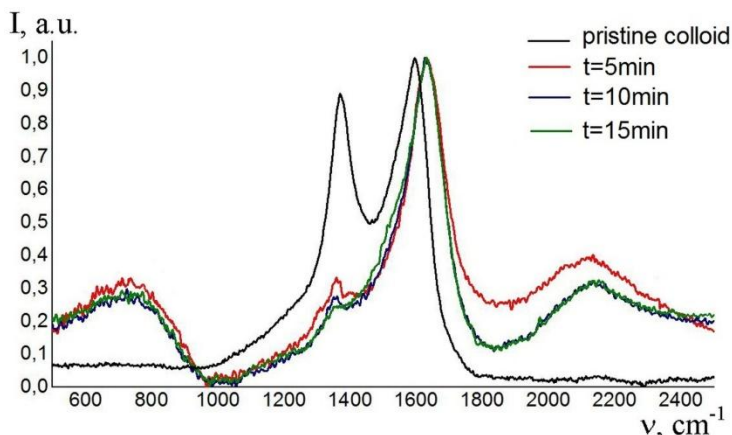


Рис. 1 Спектры комбинационного рассеяния коллоидных систем до и после облучения при различных временах воздействия

Наибольшее влияние на синтез карбина оказывает время воздействия лазерного излучения. Полоса  $2110\text{--}2150\text{ см}^{-1}$  соответствует колебательным модам полииновых цепочек карбина, максимумы в полосе  $2100\text{--}2200\text{ см}^{-1}$  отвечают карбиновым структурам. Пик на частоте  $2175\text{ см}^{-1}$  объясняется колебаниями связей углеродных молекул вида  $\text{--C}\equiv\text{C--}$ .

### Список литературы

1. Maximova K., Aristov A., Sentis M., Kabashin A. Nanotechnology 26, 065601 (2015).
2. Антипов А.А., Аракелян С.М., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Осипов А.В., Прокошев В.Г., Щекин А.А. Лазерный синтез углеродных нановолокон и нанокластеров. Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 5-6. С. 64-68.
3. Антипов А.А., Аракелян С.М., Гарнов С.В., Кутровская С.В., Кучерик А.О., Ногтев Д.С., Осипов А.В. Лазерная абляция углеродных мишеней, помещенных в жидкость. Квантовая электроника. 2015. Т. 45. № 8. С. 731-735.

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПАКТИРОВАНИЯ БИДИСПЕРСНЫХ И ПОЛИДИСПЕРСНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ В РАМКАХ МЕТОДА ГРАНУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ**

Чингина Е.А., Болтачев Г.Ш., Гашков М.А.  
*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург*  
*grey@ier.uran.ru*

Методом гранулярной динамики [1–5], известным также как метод дискретных элементов [2, 3], в 2D геометрии моделируются процессы холодного компактирования нанопорошков. Исследуются модельные системы, соответствующие оксидным нанопорошкам, проявляющим слабую и сильную склонность к агломерации. Взаимодействие частиц, помимо широко используемых законов контактного взаимодействия, включает дисперсионные силы притяжения и возможность образования прочных межчастичных связей химической природы. Последние возникают вследствие сильного прижатия частиц друг к другу, которое инициируется либо действием высоких дисперсионных взаимодействий, либо процессом компактирования. В компьютерных экспериментах анализируется влияние характера распределения частиц по размерам на процессы холодного компактирования нанопорошка. С этой целью промоделировано одноосное и всестороннее уплотнение различных модельных систем: моноразмерные системы с диаметром частиц 10, 20 и 30 нм; бидисперсные системы с различным содержанием крупных (30 нм) и мелких (10 нм) частиц; полидисперсные системы, описываемые логнормальной функцией распределения с различной шириной. Наличие дисперсионных притяжений и прочных межчастичных связей является главным отличием от моделирования [3], где изучались порошковые системы микронного диапазона.

В результате проведенных исследований: в бидисперсных системах изучено влияние состава на уплотняемость нанопорошка, и выявлена немонотонная зависимость плотности получаемого компакта от доли малых частиц; в полидисперсных системах с логнормальным распределением обнаружено слабое, не более 1 %, отклонение плотности компактов от плотности соответствующей монодисперсной системы. Последний результат, в частности, оправдывает использование монодисперсных систем в рамках метода гранулярной динамики для моделирования свойств экспериментальных полидисперсных нанопорошков. Хотя более строгое обоснование последнего утверждения

требует проведение численных экспериментов в 3D-геометрии, что планируется в ближайшем будущем.

*Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-0002 (на 2015-2017 г.) при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-08-00277).*

1. Agnolin I., Roux J.-N. Internal states of model isotropic granular packings. I. Assembling process, geometry, and contact networks // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. 061302.
2. Gilabert F.A., Roux J.-N., Castellanos A. Computer simulation of model cohesive powders: Plastic consolidation, structural changes, and elasticity under isotropic loads // Phys. Rev. E. 2008. V. 78. 031305.
3. Olsson E., Larsson P.-L. Effect of particle size distribution at powder compaction // Proceedings of the EURO PM2011 Congress and Exhibition, Barcelona, European Powder Metallurgy Association, 2011 (9-12 October). V. 3. P. 265-270.
4. Boltachev G.Sh., Lukyashin K.E., Shitov V.A., Volkov N.B. Three-dimensional simulations of nanopowder compaction processes by granular dynamics method // Phys. Rev. E. 2013. V. 88, 012209.
5. Boltachev G.Sh., Volkov N.B., Kochurin E.A., Maximenko A.L., Shtern M.B., Kirkova E.G. Simulation of the macromechanical behavior of oxide nanopowders during compaction processes // Granular Matter. 2015. V. 17, Iss. 3. P. 345-358.

### **УЧЕТ ВЯЗКИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ДИНАМИЧНЫХ ПРОЦЕССОВ КОМПАКТИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ**

Гашков М.А., Болтачев Г.Ш., Чингина Е.А.

*Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург  
grey@iep.uran.ru*

Настоящее исследование является продолжением предшествующих работ [1, 2], в которых нами была разработана оригинальная модификация метода гранулярной динамики [3, 4], предназначенная для описания механических свойств наноразмерных порошковых компактов и процессов их холодного прессования. В отличие от традиционных подходов, используемых для описания порошков микронного (или более



крупного) размера [3, 4], при описании нанопорошков взаимодействие частиц, помимо широко используемых контактных законов, должно включать дисперсионные силы притяжения и возможность образования прочных межчастичных связей химической природы. Только с учетом последних факторов, ответственных за высокую адгезию наноразмерных частиц, удастся описать экспериментальные кривые уплотнения нанопорошков и, в частности, воспроизвести известный размерный эффект в процессах их компактирования [1, 2].

Ранее, в работах [1, 2], нами моделировались квазистатические процессы уплотнения: после каждого акта деформирования модельной ячейки порошковой системе предоставляется возможность полностью отрелаксировать, и достичь нового равновесного состояния. Однако, в связи с развитием эффективных методов магнитно-импульсного прессования [7], когда скорость деформирования составляет  $10^4$ – $10^5$ , высокую актуальность приобретает моделирование динамичных процессов. Конечная (при том, довольно высокая) скорость процесса требует строгого учета вязких напряжений, возникающих в контактной области взаимодействующих частиц [8]. Используя общее выражение, предложенное авторами [8] для описания вязких напряжений, нами получены вязкие силы, возникающие в области контакта двух сферических упругих гранул при их нормальном по отношению к плоскости контакта движении, тангенциальных сдвигах, вращении вдоль оси контакта и в перпендикулярном направлении (перекатывание). Коэффициент сдвиговой вязкости  $\eta$  материала частиц (оксид алюминия) оценивается по затуханию ультразвука, что дает для  $\eta$  значения порядка  $10^{-3}$  Па·с. При этом характерное время затухания колебаний двух уединенных частиц составляет около 3 нс. Время затухания коллективных колебаний в порошковой системе может оказаться на 2 – 4 порядка больше, т.е. стать сопоставимым с характерными временами магнитно-импульсных процессов (10 – 100 мкс). С целью качественного анализа и для облегчения расчетов первые тестовые численные эксперименты проводятся в двумерной постановке.

*Работа выполнена в рамках темы государственного задания № 0389-2014-0002 (на 2015-2017 г.) при частичной поддержке РФФИ (проект № 16-08-00277).*

1. Boltachev G.Sh., Lukyashin K.E., Shitov V.A., Volkov N.B. Phys. Rev. E. 2013. V. 88. 012209.

2. Boltachev G.Sh., Volkov N.B., Kochurin E.A., Maximenko A.L., Shtern M.B., Kirkova E.G. Granular Matter. 2015. V. 17, Iss. 3. P. 345.
3. Agnolin I., Roux J.-N. Phys. Rev. E. 2007. V. 76. 061302.
4. Gilabert F.A., Roux J.-N., Castellanos A. Phys. Rev. E. 2008. V. 78. 031305.
5. Boltachev G.Sh., Nagayev K.A., Paragin S.N., Spirin A.V., Volkov N.B. Magnetic Pulsed Compaction of Nanosized Powders. NY, Nova Science Publishers, Inc., 2010. - 86 p.
6. Brilliantov N.V., Spahn F., Hertzsch J.-M., Pöschel T. Phys. Rev. E. 1996. V. 53. P. 5382.

### ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ СМЕСИ ПОРОШКОВ $\text{Al}_2\text{O}_3$ И $\text{AlN}$

Колмаков А.Г.<sup>1</sup>, Просвирнин Д.В.<sup>1</sup>, Алиханян А.С.<sup>2</sup>, Самохин А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва  
*imetran@yandex.ru*

Целью настоящей работы было получение компактов и исследование свойств образцов керамики инструментального назначения на основе оксинитрида алюминия, спеченной из поликристаллических порошков оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и нитрида алюминия, полученных способом плазмохимического синтеза.

В качестве исходных материалов использовались порошки, полученные методом плазмохимического синтеза. Такой метод отличается высокой производительностью и позволяет получать чистые исходные продукты (99,95 %). Порошки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlN}$  в соотношении 40:60, смешивали в планетарной микромельнице в течении 30-60 минут.

Полученные компакты представляли из себя непрозрачные пластины серого цвета высотой 10-15 мм и диаметром 65 мм. На образце заметны светлые пятна размером 1-3 мм. После проведения процесса спекания, полученные таблетки подвергались шлифовке.

Необходимо проведение дальнейших исследований в направлении устранения из технологии присутствия углерода в вакуумной камере, и замены активации процесса спекания давлением на другие (повышения температуры спекания до 2000...2100°C, внедрение ступенчатых режимов спекания, использование специальных добавок, подача технологических газов в камеру и др.),

что позволит добиться получения изделий сложной формы с необходимыми характеристиками..

*Исследования поддержаны грантом РФФИ 16-08-00815 А.*

### **Список литературы**

1. Kolmakov A.G., Oparina I.B., Sevoctyanov M.A., Arzhakov M.S., Lukovkin G.M. Composite based on polymethylmethacrylate with fractal clusters of ZrO<sub>2</sub> particles // Eurasian Physical Technical Journal, 2015. V.12. №2(24). P.33-36.
2. Arzhakov M.S., Zhirnov A.E., Arzhakov S.A., Lukovkin G.M., Kolmakov A.G., Zabolotnyi V.T. Glass ceramic and polymer impact-resistant materials and protective constructions based on them // Russian Metallurgy (Metally), 2015. №10. p.800-804.
3. Антипов В.И., Баранов Е.Е., Галахов А.В., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Клименко С.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л. Жидкофазный синтез порошка оксинитрида алюминия с использованием органических соединений // Сб. науч. трудов "Порошковая металлургия" 2014. Вып. 37.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПАКТОВ СИСТЕМЫ Al-O-N**

Колмаков А.Г.<sup>1</sup>, Просвирнин Д.В.<sup>1</sup>, Алиханян А.С.<sup>2</sup>, Самохин А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва  
*imetran@yandex.ru*

При различных параметрах спекания получены образцы керамики. Представлены результаты исследований керамического композиционного материала из порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и AlN. Проведён структурный анализ полученных материалов и дана оценка их прочностным и деформационным свойствам. Дана оценка перспективности применяемых методов получения прозрачных керамик на основе оксинитрида алюминия.

Образцы, полученные при температуре вблизи 1700 °С показали неплохие механические свойства: предел прочности на изгиб  $\sigma_B = 122,13 \pm 13,37$  МПа, среднее значение критического коэффициента интенсивности напряжений K<sub>IC</sub> составило  $4,02 \pm 0,37$  МПа·м<sup>1/2</sup>, значения микротвердости H<sub>0.05</sub> = 700...1200. Если сравнивать с показателями, обычно приводимыми для керамики типа ALON, то оказывается, что полученный материал в 2...2,4 раза превосходит его по значениям K<sub>IC</sub>, сопоставим с ним по твердости и примерно в 2 раза уступает по прочности на изгиб. Исследование поверхности

разрушения образцов показало относительно большой разброс в размерах кристаллитов (1-5 мкм) , а также наличие в материале пор.

*Исследования поддержаны грантом РФФИ 16-08-00815 А*

### **Список литературы**

1. Галахов А. В., Виноградов Л. В., Антипов В. И., Колмаков А. Г., Баранов Е. Е., Лазарев Э. М., Гордеев А. С., Аладьев Н. А., Мухина Ю. Э. Наноструктурированные аэрозольные порошки алюмоиттриевого граната для лазерной поликристаллической керамики // Перспективные материалы, 2009. №3. С.33-37.
2. Антипов В.И., Баранов Е.Е., Галахов А.В., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Клименко С.А., Ильющенко А.Ф., Хейфец М.Л. Жидкофазный синтез порошка оксинитрида алюминия с использованием органических соединений // Сб. науч. трудов "Порошковая металлургия" 2014. Вып. 37. С.89-92.

---

## ***СЕКЦИЯ 4***

### ***Нанокомпозиты***

---

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

Приглашенный доклад

**КОЛЛОИДНЫЕ КВАЗИДВУМЕРНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ  
CdSe/CdS: СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Шлёнская Н.Н., Гаршев А.В., Лазарева Е.П., Саиджонов Б.М.,

Рябова Л.И., Васильев Р.Б.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

romvas@inorg.chem.msu.ru

Квазидвумерные наночастицы халькогенидов кадмия в последнее время вызывают большой интерес благодаря рекордно узким полосам поглощения и люминесценции, делающих их перспективными для создания различных оптоэлектронных устройств. В настоящей работе изучены гетероструктуры CdSe/CdS на основе квазидвумерных наночастиц CdSe.

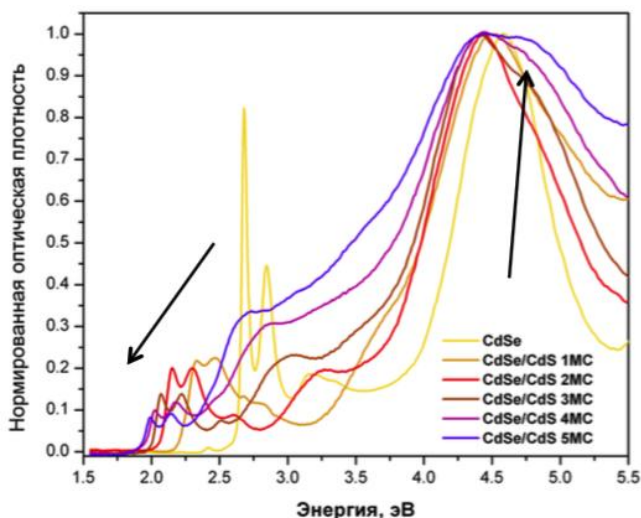


Рис.1. Спектры поглощения квазидвумерных гетероструктур CdSe/CdS. Показана эволюция спектров поглощения в ходе роста оболочки CdS.

Квазидвумерные наночастицы CdSe получены методом коллоидного синтеза в некоординирующем растворителе и инертной атмосфере. По данным ПЭМ наблюдалось образование наночастиц CdSe с латеральными размерами более 100 нм и толщиной 1.5 нм (5 монослоев). Было исследовано влияние типа используемого анионного

прекурсора на латеральные размеры наночастиц. Показано, что присутствие в системе триоктилфосфина приводит к увеличению латеральных размеров наночастиц, что обусловлено частичным связыванием катионов кадмия на стадии нуклеации. Оптимизация методики позволила получить наночастицы с латеральным размером до 500 нм. Методом ПЭМ было показано, что квазидвумерные наночастицы CdSe большого размера формируют тубулярные структуры. Методом рентгеновской и электронной дифракции было показано, что наночастицы имеют модификацию сфалерита. Коллоидные гетероструктуры CdSe/CdS на основе квазидвумерных наночастиц получены методом химического низкотемпературного послойного осаждения материала оболочки в полярной фазе. В ходе роста оболочки латеральные размеры наночастиц не менялись, в то время как толщина увеличилась с 1.5 до 4.6 нм для гетероструктур CdSe/CdS с толщиной оболочки 5 ML. Электронограммы отдельных наногетероструктур представляют собой монокристалльную дифракцию с набором рефлексов, соответствующих решетке сфалерита в ориентации [001].

Оптические свойства изучены методом спектроскопии поглощения и люминесценции. В спектрах поглощения наночастиц CdSe присутствуют выраженные полосы, отвечающие переходам между подзонами легких и тяжелых дырок и зоной проводимости. Показано, что рост первого и последующих монослоев оболочки CdS приводит к сдвигу полос экситонного поглощения в красную область (с 2.85 до 2.15 эВ с увеличением числа монослоев CdS до 5 ML). Показана размерно-зависимая люминесценция, отвечающая экситонным переходам, с шириной полос порядка 20 нм, что привлекательно для создания светоизлучающих устройств. Впервые обнаружено, что для квазидвумерных наночастиц помимо экситонных полос в видимом диапазоне наблюдаются интенсивные полосы поглощения в УФ области, которые можно соотнести с экситонными переходами E1, E1+ $\Delta$ 1 и E2, отвечающим точкам Брюллюэна, отличным от Г. Показан размерно-зависимый сдвиг энергии данных полос поглощения в зависимости от толщины квазидвумерных наночастиц, как в случае индивидуальных наночастиц, так и гетероструктур CdSe/CdS.

*Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ 16-03-00704 и 16-29-1169.*

*Приглашенный доклад*

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВТСП ЛЕНТ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
ПЛАЗМЕННЫХ И МЕХАНИЧЕСКИХ УДАРОВ**

Михайлов Б.П.<sup>1</sup>, Боровицкая И.В.<sup>1</sup>, Михайлова А.Б.<sup>1</sup>, Минеев Н.А.<sup>2</sup>,  
Крутских Н.А.<sup>3</sup>, Алибеков С.Я.<sup>3</sup>, Шамрай В.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

<sup>2</sup>*НИЯУ «МИФИ», Москва*

<sup>3</sup>*Поволжский государственный технологический университет, Йошкар-Ола  
borismix@yandex.ru*

В докладе представлены результаты исследований ударных воздействия различной интенсивности и термической обработки на структуру и свойства ВТСП лент (Bi-2223).

При нанесении ударных воздействий вертикально по поверхности ВТСП – лент происходит разрушение хрупких ВТСП прослоек, зерна при этом многократно измельчаются до размеров менее микрона, происходит их механоактивация. Толщина прослоек по мере повышения энергии ударов в различной степени уменьшается. Разрушение целостности прослоек приводит к резкому понижению критического тока, сверхпроводящий переход становится размытым и критическая температура сверхпроводящего перехода ( $T_c$ ) понижается.

Последующая термообработка приводит к рекристаллизации деформированных зерен, их рост становится ориентированным вдоль продольной оси ленты. Критический ток монотонно повышается с увеличением продолжительности отжига. На величину тока при этом заметно влияет энергия ударов. При оптимальных энергиях ударов переход в сверхпроводящее состояние становится более резким и  $T_c$  повышается по сравнению с исходным состоянием на 4-5 К.

*Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 15-08-04045*



Приглашенный доклад

# СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ НЕРАВНОВЕСНОГО РОСТА АЛМАЗА ПРИ ЖИДКОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИТА Со-АЛМАЗ ИЗ СМЕСИ ПОРОШКОВ КОБАЛЬТ-ФУЛЛЕРЕН

Бульенков Н.А.<sup>1</sup>, Желиговская Е.А.<sup>1</sup>, Черногорова О.П.<sup>2</sup>, Дроздова Е.И.<sup>2</sup>,  
Ушакова И.Н.<sup>2</sup>, Екимов Е.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва,  
tchern@ultra.imet.ac.ru

<sup>3</sup>Институт физики высоких давлений РАН, Москва

Фуллерены в смеси с металлами (Со, Ni и др.) могут служить источником углерода для каталитического синтеза алмаза [1]. В данной работе образцы КМ, армированные частицами алмаза, получены из смеси порошков кобальта и 10 вес. %  $C_{60}$  под давлением 8 ГПа при температуре 1200-1300°C, близкой к температуре плавления метастабильной эвтектики Со-С [2]. На рентгеновской дифрактограмме образца КМ присутствуют пики алмаза, кобальта и карбида  $Co_3C$ . Коэффициент трения КМ, армированных частицами алмаза, равен 0,05 при потере веса при испытаниях на абразивную износостойкость 0,05 мг.

Согласно строению фазовой диаграммы системы Со-С [3] можно предложить следующий механизм образования данного КМ. При нагревании исходной смеси до 1200-1300°C происходит разрушение фуллеренов и контактное эвтектическое плавление на границе матрица-наполнитель. Можно предположить, что сначала образуется метастабильный кристаллический карбид  $Co_3C$ , грань (010) которого может служить подложкой для кристаллизации на ней алмаза. Поверхность грани (010)  $Co_3C$  [4] может либо представлять собой гофрированную сетку из атомов Со, либо состоять из лежащих в одной плоскости атомов С, образующих почти прямоугольные ромбы со сторонами 3.22 и 3.58 Å и диагоналями 5.077 и 4.516 Å (ср. с периодами решетки кристалла алмаза  $a = 3.566$  Å и  $a_{<110>} = 5.049$  Å), и лежащих в той же плоскости цепочек из атомов Со, по одному атому Со в каждом ромбе из атомов С. Таким образом, по расположению атомов С и расстояниям между ними грань (010)  $Co_3C$  соответствует грани {001} алмаза. Атомы Со, лежащие в той же плоскости, что и атомы С, определяют положение атомов С, недостающих для образования цепочек из атомов С, соответствующих цепочкам вдоль направлений  $<110>$  в кристалле алмаза. Эти цепочки, образующиеся вдоль направления [100]  $Co_3C$ , расположены на расстоянии  $\approx a_{<110>}$  друг от друга и поэтому могут формировать грань {001} алмаза. Далее кристаллы алмаза растут по

механизму быстрого нормального роста и образуют грубые пластины {001} с границами  $\langle 110 \rangle$ , что хорошо видно на микрофотографиях. Морфология этих кристаллов сходна с морфологией кристаллов алмаза, образованных по механизму быстрого неравновесного нормального роста при синтезе методом химического осаждения из газовой фазы [5].

### Литература

1. G. Bocquillon, C. Bogicevic, C. Fabre, A. Rassat.  $C_{60}$  Fullerene as carbon source for diamond synthesis // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. PP. 12924-12927.
2. Новиков Н В Физические свойства алмаза. Справочник. Научная думка, 1987.
3. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник. Под ред. акад. Н.П.Лякишева. Т. 1. М.: Машиностроение, 1996.
4. S. Nagakura // Journal of the Physical Society of Japan. 1961. V. 16. PP. 1213-1219.
5. Н.А. Бульенков, Е.А. Желиговская, А.Н. Блаут-Блачев // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 7–8.

## ОДНОСТАДИЙНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ Pt/ГРАФЕН НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Куриганова А.Б.<sup>1</sup>, Леонтьев И.Н.<sup>2</sup>, Гребенюк Т.И.<sup>3</sup>, Смирнова Н.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
им. М.И. Платова, Новочеркасск

<sup>2</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

<sup>3</sup>Донской государственный технический университет, Ростов-на-Дону  
kuriganova\_@mail.ru

Различные углеродные наноматериалы, такие как аморфный углерод, нанотрубки и т.д. широко применяются в качестве носителя в Pt-содержащих электрокатализаторах. В последние годы, все больший интерес исследователей привлекает в качестве носителя -графен, представляющий собой одну или несколько графитовых плоскостей, в которой  $sp^2$ -гибридизованные атомы углерода образуют гексагональную решетку. Синтез Me/графен наноструктур и в частности Pt/графен систем осуществляется как правило путем восстановления соответствующих прекурсоров металлов на поверхности графена различными восстановителями [1]. Электрохимические методы получения Pt/графен наноструктур представлены только электрохимическим восстановлением катионов Pt под действием переменного тока [2].

В настоящей работе получение Pt/графен композита осуществляли в водном растворе NaOH путем одновременного диспергирования платинового электрода и электрода, сделанного из фольги терморасширенного графита (ТРГ) под действием переменного импульсного тока. Ранее этот метод был

применен нами для синтеза Pt/Vulcan XC-72 электрокатализаторов [3]. Следует отметить, что в нашем случае синтез графена и наночастиц Pt идет одновременно.

Средний размер наночастиц Pt в полученной Pt/графен композите, определенный по результатам просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) составил  $\sim 3$  нм (Рис. 1). Циклические вольтамперограммы (ЦВА) синтезированного Pt/графен имеют характерную форму платиноуглеродных композитов (Рис. 2). Электродохимически активная площадь Pt/графен, определенная методом окислительной десорбции CO составила  $22 \text{ м}^2/\text{г}_{\text{Pt}}$  (Рис. 2), что в полтора раза выше чем для Pt/Vulcan синтезированного в [3].

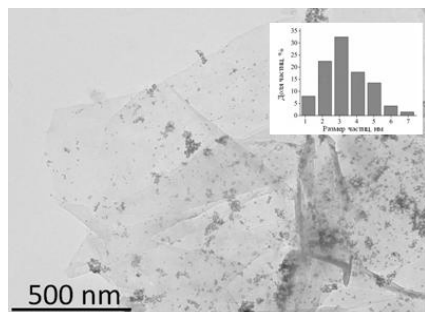


Рис. 1. ПЭМ изображение Pt/графен синтезированного нанокompозита.

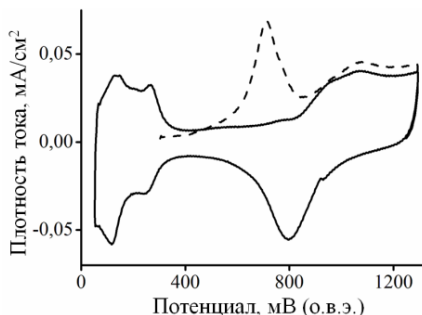


Рис. 2. ЦВА Pt/графен в 0,5М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии адсорбированного CO, скорость развертки потенциала 20 мВ/с.

Простота получения Pt/графен нанокompозита, а также его электрохимические характеристики, позволяют рассматривать данный материал, как и метод его получения перспективными при создании каталитических слоев в реальных топливных элементах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Грант № 16-29-06409 офи\_м)*

1. Antolini E., *Applied Catalysis B: Environmental*, 2012, 123–124, 52.
2. Wang P., Xiao J., Guo M., Xia Y., Li Z. and Huang W., *Journal of The Electrochemical Society*, 2014, 161, 606.
3. Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Y., Dkhil B. and Smirnova N., *Applied Catalysis A: General*, 2012, 431–432, 120.

## МАГНИЙ-ГРАФЕНОВЫЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НАНОКОМПОЗИТНЫЙ МАТЕРИАЛ

Елшина Л.А.<sup>1,2</sup>, Эльтерман В.А.<sup>1,2</sup>, Вовкотруб Э.Г.<sup>1</sup>

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург  
Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Екатеринбург*

Представлен новый метод получения магний-графенового металлического нанокompозита. Синтез графена происходит непосредственно в расплавленной магниевой матрице без необходимости отдельной стадии синтеза и выделения графена, что уменьшает трудоемкость получения магниевых композитов. Магний-графеновые нанокompозиты, полученные таким методом, имеют равномерное распределение графена в матрице магния, кроме того, композиты получаются беспористые и имеют однородные изотропные свойства.

При химическом взаимодействии солевого расплава, содержащего карбиды металлов или неметаллов, с расплавленным магнием в атмосфере воздуха при температурах 973-1073 К впервые синтезирован магний-графеновый металлический композитный материал с равномерно распределенными по объему металла пленками графена толщиной 3-5 слоев. Полученные таким образом композитные материалы обладают характерным металлическим блеском и высокой электропроводностью.



Рис.1. Оптическое фото магний-графенового образца на растяжение.

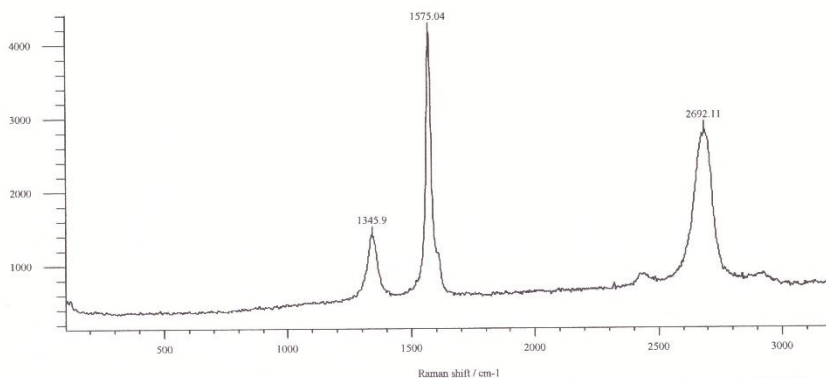


Рис.2. Рамановский спектр графенового включения в поперечном шлифе магниевого композита.

Синтезированные магний-графеновые образцы были исследованы при помощи сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL 5900LV, спектроскопии комбинационного рассеяния на Рамановском микроскопе-спектрометре “Renishaw-1000” с зеленым арговым лазером с длиной волны 514 nm, сервогидравлической испытательной машиной INSTRON 8801 (испытания проводили в соответствии с ГОСТ 1497-84). Твердость образцов определяли на приборе VMHT AUTOman (“Leica Microsystems”). Коррозионные испытания проводили в камере солевого тумана в 5% растворе NaCl при 50°C в течение 48 ч.

Синтез магний-графеновых композитов с улучшенной структурой и физическими свойствами проходит при довольно низких температурах без образования нежелательного продукта – карбида магния, благодаря чему эти композиты имеют достаточно высокую коррозионную стойкость. Твердость, прочность, эластичность и теплопроводность магний-графенового композита выше, чем у исходного магния.

### **УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ: ТРАНСПОРТ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ**

Тихомирова Г.В., Петросян Т.К., Волкова Я.Ю., Тебеньков А.В.  
*Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Екатеринбург*  
*galina.tikhomirova@urfu.ru*

Исследованы явления переноса в углеродных материалах (фуллерене  $C_{60}$  в мономерной, ромбоэдрической и тетрагональной фазах, в одностенных и двустенных углеродных нанотрубках (ОУНТ и ДУНТ), в графене и графите) при давлениях до 35 ГПа. Изучена кинетика релаксации этих материалов при изменении давления. Измерения проводились в камере высокого давления с алмазными наковальнями из синтетических алмазов «карбонадо». Образцы графена предоставлены ООО «Карбонлайт» и представляют собой чешуйки с числом слоев от 5 до 20.

В процессе обработки давлением и температурой фуллерен испытывает последовательность фазовых превращений. Эти фазы сильно отличаются как по величине сопротивления (от сотен Ом до сотен МОм), так и по его температурной зависимости. Идентифицированы особенности, соответствующие известным из литературы фазовым превращениям фуллерена. Предложена схема последовательности фазовых превращений фуллерена под действием высоких давлений и/или температур. Определено время релаксации сопротивления всех фаз фуллерита после изменения давления: оно составляет более двух часов.

Зависимость критических давлений от условий и длительности предварительной обработки фуллерена давлением и температурой, а также размытый характер фазовых переходов связываются с большой длительностью этих переходов.

Исследуемые образцы однослойных углеродных нанотрубок были получены методом химического парового осаждения CVD и очищены методом HiPCO (High pressure CO). Диаметр полученных ОУНТ был оценен при помощи просвечивающего электронного микроскопа и составил 0,8 – 1,2 нм. Обнаружена сильная зависимость сопротивления жгутов ОУНТ от давления. Обнаруженные особенности на барической зависимости сопротивления при 2 и 7 ГПа соответствуют фазовым переходам, связанным с изменениями поперечного сечения нанотрубок.

Обнаружена сложная зависимость сопротивления жгутов двустенных углеродных нанотрубок (ДУНТ) от давления, которая связывается с процессами деформации их углеродной структуры. Из-за большого диаметра внешней трубки, и, соответственно, большого количества дефектов, двустенная структура разрушается при гораздо меньших давлениях, чем одностенная. Тем не менее, полного разрушения нанотрубок не происходит вплоть до давлений порядка 30 ГПа. Известно, что вероятность полимеризации у двустенных нанотрубок больше, чем у одностенных, однако в наших опытах полимеризации ДУНТ не обнаружено.

Исследованы проводимость, магнетосопротивление и термоэдс графита и графена в зависимости от давления до 50 ГПа при комнатной температуре, а также кинетика их релаксации. Наблюдавшиеся особенности связываются с фазовыми переходами в графите при этих давлениях.

Дополнительно исследовалась возможность возникновения новых фаз углерода из графита при выдержке под давлением от 18 до 45 ГПа в течение суток. Обнаруженные особенности на барических зависимостях сопротивления и времен релаксации сопротивления в области 27-35 ГПа, по-видимому, связаны с возникновением зародышей новой фазы, которая сохраняется после снятия нагрузки. Обнаружено два различных времени релаксации. Первое не превышает 40 секунд. Однако при более длительной выдержке под давлением в области давлений 27-35 ГПа время релаксации составляет несколько часов.

*Работа выполнена при частичной поддержке РФФИ (гранты 16-02-01137 и 16-02-00857).*

## УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА И КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Зайцев А.В., Дедков Д.В., Кокшаров В.С., Судаков И.А.

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
Пермь, zav@pstu.ru*

Терморасширенный графит (ТРГ) — уникальный наноструктурированный материал, который вне зависимости от условий эксплуатации (повышенные температуры, термоциклирование, время контакта с агрессивными средами) обладает высокой термо-химической стойкостью, низким коэффициентом трения, высокими деформационными свойствами. Уплотнительные элементы из ТРГ (УЭ), к числу которых относятся уплотнительные кольца (УК), их пакеты и сложные разборные конструкции, надежны, не требуют дополнительной герметизации при эксплуатации, работают при температурах до 560 °С и давлениях до 40,0 МПа в кранах с уплотнениями по штоку и во фланцевых соединениях трубопроводов различного диаметра.

Разработана модель начального режима работы УК и составных УЭ для трубопроводной арматуры большого диаметра. Эта модель учитывала цилиндрическую анизотропию, экспериментально определенные и спрогнозированные упругие, трибологические, прочностные и теплофизические характеристики ТРГ. Значения контактного давления определялись экспериментально на основе новой разработанной методики с использованием ультратонких пленок Fuji Prescale, размещаемых в зоне контакта. Искомое давление приводило к появлению на пленке отпечатков красного цвета, по насыщенности которых (по результатам предварительной тарировки на сертифицированной универсальной испытательной системе Instron 3369) определяется его величина. Получены новые численные решения краевых задач для отдельных колец и их пакетов в режиме «приработки», квазистационарных условиях без износа, проведена оценка начальной прочности по совокупности критериев при различных температурах и давлениях рабочей среды, различной толщине и количестве УК в сальниковой камере, различных режимах возвратно-поступательного и вращательного движения штока, а также различных условиях на поверхностях контакта. Полученные численные решения позволили определить оптимальные давления герметизации, обосновать рекомендации по внесению изменений в существующие конструкции пакетов УК (введение слоев, армированных тканями плотняного плетения с металлическими нитями), а также разработать методики уточненного прочностного анализа для инженеров-конструкторов. Полученные данные о местах расположения областей, в которых

начинается разрушение ТРГ по различным механизмам, согласуются с результатами, наблюдаемыми при эксплуатации УК.

В качестве одной из основных причин выхода из строя трубопроводной арматуры является протечка в фланцевых соединениях, герметичность которых достигается путем точной установки УЭ, заданными моментами затяжки шпилек, обеспечивающих однородность давления по всей площади контакта, «жесткими» требованиями по шероховатости и отклонениям от параллельности поверхностей фланца. Для повышения прочности и износостойкости, было предложено новое конструктивное решение — армирование ТРГ перфорированной металлической пластиной, вызвавшей неоднородность распределения давления на поверхности контакта УЭ и фланца, что было подтверждено качественным и количественным совпадением результатов тестовых численных расчетов и натурных испытаний с использованием пленок Fuji Prescale на испытательном стенде для гидравлических испытаний на герметичность фланцевых уплотнений СИГ–1.400. Было показано, что перепады давлений, вызванные неоднородностью армированного УЭ, не оказывают влияния на эксплуатационные характеристики фланцевого соединения. Показано, что неоднородность контактного давления, вызванная отклонением от параллельности поверхностей фланца, приводит к значительным перепадам давлений, приводящим к разгерметизации.

*Работа выполнена в рамках задания № 2015/152 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части госзадания Минобрнауки РФ (код проекта — 1911).*

## **ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ГРАФЕНА ВОДОРОДОМ ПРИ ЕГО СИНТЕЗЕ В ПЛАЗМОСТРУЙНОМ РЕАКТОРЕ**

**Амиров Р.Х., Наумкин А.В., Шавелкина М.Б.**

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва*

*Институт элементоорганических соединений им.А.Н. Несмеянова РАН,  
Москва, mshavelkina@gmail.com*

Модифицирование поверхности графена позволяет контролировать его электронные свойства, а также тип и концентрацию носителей заряда. Если графен ковалентно связан с кислородсодержащими функциональными группами, то это может привести к полупроводниковым свойствам р-типа. При функционализации графена азотсодержащими группами возможно получение полупроводника п-типа. Формирование на поверхности реакционноспособных функциональных группировок меняет



гибридизацию атомов углерода графена с  $sp^2$  на  $sp^3$ , что приводит к более энергетически выгодному конформеру. Функционализация графена может быть достигнута различными способами и различными группами атомов. В настоящее время с точки зрения конкретных приложений (хранение водорода, электроды в батареях, электронные приборы) наиболее востребовано гидрирование графена. В зависимости от концентрации и расположения адсорбированных атомов водорода электронные свойства графена могут меняться от металла до диэлектрика. Нами показана возможность прямого синтеза гидрированных графеновых материалов в плазмоструйном реакторе. Синтез проведен с помощью плазмотрона постоянного тока в объеме вакуумной камеры при давлении близком к атмосферному.

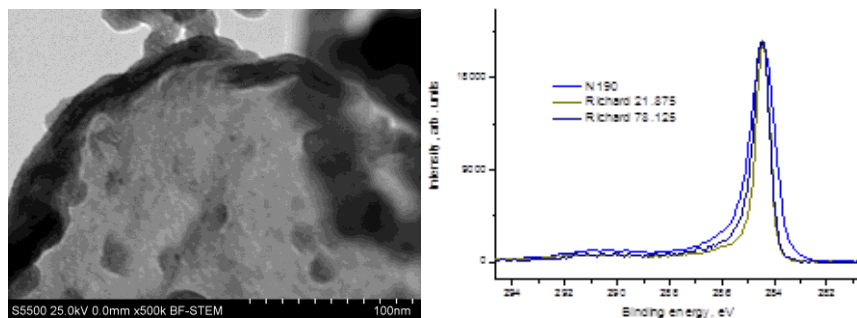


Рис. Микрофотография и РФЭС образца, полученного при пиролизе ацетилена в гелиевой плазме при 350 торр.

Оригинальная конструкция плазмотрона позволяет варьировать в широких диапазонах скорость плазмообразующего газа, скорость углеводородов, соотношение газовых компонент, величину энерговклада, геометрию катод-анод. В качестве источников углерода использованы газообразные углеводороды. Оптимальный расход углеводородов составил для пропан-бутана (70:30%) - 0.11- 0.30 г/с, метана - 0.15- 0.37 г/с и ацетилена - 0.05 - 0.16 г/с. Количество расходуемого углерода составило 0.047-0.276 г/с. Расход плазмообразующего газа-гелия или аргона при давлениях 350 и 710 торр составил 0,75 г/с и 3,5 г/с. Полученные продукты синтеза охарактеризованы на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S5500 и с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (спектрометр XSAM800) (рис. 1). Образцы имеют вид чешуек. На их поверхности наблюдается вспучивание ромбической формы, что соответствует, скорее всего, газонаполненному пузырьку. Такой же эффект наблюдался при

исследовании морфологии поверхности высоко ориентированного пиролитического графита (ВОПГ) после воздействия потока водорода. Но фотоэлектронные спектры внутренней C1s оболочки ВОПГ и наших образцов различаются по ширине основного пика. При определении элементного состава по методу экспресс –гравиметрии (vario MICRO cube) установлено наличие водорода при атомарном соотношении Н:С - 1:4. Сделан вывод об адсорбции водорода на поверхности графена.

*Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-08-00145 и 15-08-00165.*

### **НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВМПЭ-ВОЛОКНА, АКТИВИРОВАННЫЕ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Кудинов В.В., Крылов И.К., Мамонов В.И., Корнеева Н.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
kudinov@imet.ac.ru, natakorneeva@mail.ru*

Нанокристаллические волокна из сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с объёмом кристаллитов до ~ 98 % перспективны для создания лёгких и прочных конструкционных композиционных материалов (КМ) с плотностью до 1,0 – 1,2 г/см<sup>3</sup>. Благодаря ультрабольшой молекулярной массе  $(6 - 10) \times 10^6$  и нанокристаллической структуре СВМПЭ-волокна обладают уникальной комбинацией свойств, низкой плотностью 0,97 – 0,98 г/см<sup>3</sup> и высокими механическими свойствами: модулем Юнга 110 – 120 ГПа и прочностью при растяжении 3 – 5 ГПа. Однако низкая поверхностная энергия молекулы СВМПЭ (~ 33 мДж/м<sup>2</sup>) является причиной инертности волокон к взаимодействию с полимерными матрицами. Она обусловлена полностью насыщенными химическими связями и тормозит реализацию уникальных свойств волокон в КМ. Необходимо повышать поверхностную энергию СВМПЭ-волокон. Без активации волокон их сцепление с матрицей в КМ является слабым. Для управления межфазным взаимодействием между СВМПЭ-волокнами и полимерными матрицами разработаны методы активации волокна неравновесной низкотемпературной высокочастотной (ВЧ) плазмой [1,2].

Экспериментально установлено, что энергия ионов, необходимая для активации филаментов на поверхности пучка волокна, находится в диапазоне 10 – 60 эВ. В межфиламентном пространстве, имеющем размер 3 – 10 мкм, активация поверхности филаментов осуществляется энергией, выделяющейся при рекомбинации ионов плазмообразующего газа.

Применение различных плазмообразующих газов и их смесей, позволяет регулировать энергию рекомбинации ионов от 12,1 до 20,2 эВ.

В результате активации на поверхности филаментов волокна образуются химически активные центры, в которых волокно прочно соединяется с матрицей [2]. Из активированного волокна изготавливают КМ полиэтиленпластики различного назначения для авиации, судостроения, автомобилестроения. По удельным свойствам КМ полиэтиленпластики превосходят конструкционные металлы в 5 – 6 раз, стеклопластики в 2 – 2,5 раза, а углепластики в 1,5 раза [2,3] .

### Литература

1. Кудинов В.В., Корнеева Н.В. Применение плазмы при создании композиционных материалов: Сб. материалов в 2-х т. Всероссийской конференции // Физика низкотемпературной плазмы, 20-23 мая, 2014, Казань: КНИТУ, Т. 2, 2014. – С. 21 – 25.
2. Кудинов В.В., Крылов И.К., Абдуллин И.Ш., Корнеева Н.В., Мамонов В.И., Геров М.В. Образование прочного соединения между волокном и матрицей в композиционном материале полиэтиленпластик // ФХОМ. – 2010. – № 5. – С. 57 - 60.
3. Kudinov V.V. & Korneeva N.V. Using plasma-activated UHMPE-fibers with nanocrystalline structure in producing textile composite materials. Proc. of the Joint Sheffield-Cambridge-Manchester Conf. // Deformation and Fracture of Composites (DFC-12) & Structural Integrity and Multi-scale Modeling (SI-6), 8 – 11 April, 2013, Queens' College, Cambridge, U.K. - Cambridge: University of Sheffield, Cambridge and Manchester, 2013, Paper S12T3, USB.

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГРАФЕНА И ДИСПЕРСНОСТИ МАТРИЦЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИКИ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ

Столяров В.В.<sup>1,2</sup>, Мисоченко А.А.<sup>1,2</sup>, Григорьев Е.Г.<sup>2</sup>, Жолнин А.Г.<sup>2</sup>,  
Кляцкина Е.А.<sup>3</sup>, Литвинова И.С.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт машиноведения им. А.А. Благонравова РАН, Москва,  
vlstol@mail.ru

<sup>2</sup>НИЯУ «МИФИ», Москва

<sup>3</sup>Instituto de Tecnología de Materiales, Universitat Politècnica de València, Spain

<sup>4</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва

Создание упрочненных графеном алюминиевых композитов ( $\text{G}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) в последние годы вызывает повышенный интерес многих исследователей. Это связано с возможным повышением в них не только

механических и электрических свойств, но и значительного (на несколько порядков) улучшения износостойкости. В этой связи целью работы является исследование влияния содержания графена на структуру и трибологические характеристики - трение и износ.

С использованием метода плазменно-искрового спекания (SPS) были получены плотные нанокомпозиты  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис.1) с однородно распределенным внутри наночешуйчатым графеном. Исследовано влияние концентрации графена, диспергированного до 2 вес. % в нанокомпозит мокрым ультразвуковым методом, на особенности структуры при разрушении, коэффициент трения и износостойкость.

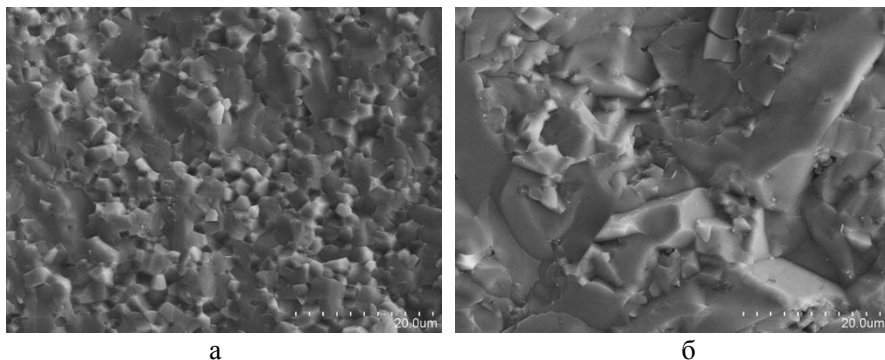


Рис.1. FESEM изображения поверхности изломов спеченной SPS керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Г с нано- (а) и субмикрокристаллической (б) структурами матрицы

Обнаружено, что добавка графена в количестве до 2 вес. % в нанокерамический композит позволяет на 2-3 порядка уменьшить износ, при этом коэффициент трения, слабо меняясь, может достигать минимальной величины  $K_{\text{тр}} = 0.42$ . Этот результат подтверждается микроскопическим исследованием дорожек износа, которое свидетельствует, что ширина дорожки износа на образце с 1% графена на порядок меньше по сравнению с образцом без графена.

## ТОНКАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА, ОКИСЛЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕНОГРАФИТА

Дмитриев А.В.<sup>1</sup>, Пыхова Н.В.<sup>1</sup>, Кульницкий Б.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Челябинский государственный университет, Челябинск, admirtiev@csu.ru

<sup>2</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Троицк

Окисление каменноугольного пека, распределенного по поверхности пенографита, использовано для подготовки шихты и изготовления по углерод-керамической технологии новых слоистых компактных углеродных материалов [1]. При температурах окисления в интервале температур от 250<sup>0</sup>С до 450<sup>0</sup>С образуется самоспекающийся материал, его плотность при окислении шихты выше 300<sup>0</sup>С снижается. В качестве образцов для характеристики тонкой структуры окисленного каменноугольного пека использовали спрессованные заготовки из окисленной при 275<sup>0</sup>С шихты. Тонкую структуру этого материала исследовали с использованием методов сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа. Материал имеет слоистую структуру, так как он повторяет структуру пенографита. По данным рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии структура углеродного материала двухфазная [2]. Фаза пенографита образована тонкими стенками пузырьков пенографита, более толстые слои углерода из каменноугольного пека утолщают стенки пузырьков. На дифрактограммах присутствует узкая интенсивная линия 002 пенографита и очень слабый и размытый пик этой линии от окисленного пека. Методом просвечивающей электронной микроскопии в составе окисленного пека выявлены самопроизвольно образованные онионоподобные и фуллереноподобные структуры. Многослойные онионоподобные структуры преобладают в объеме слоев окисленного пека, на поверхности слоев пека фуллереноподобная структура образует слоистость (см. рис. 1). Также при окислении происходит выделение летучих, и их окислительная поликонденсация в виде поверхностной слоистости и замкнутых многослойных наночастиц, включая нанотрубки. Эти структуры образованы из слоев многокольчатых молекул. Межслоевое расстояние в онионоподобных образованиях, поверхностной слоистости и нанотрубках практически одинаковы по величине и составляют 0,36 нм. Карбонизация при обжиге сохраняет структурированность окисленного пека. Фуллереноподобная структура после карбонизации сохраняется в составе материала, но из слоев многокольчатых молекул образуются фрагментированные

дефектные и искривленные графитоподобные слои в составе глобульных структур [3].

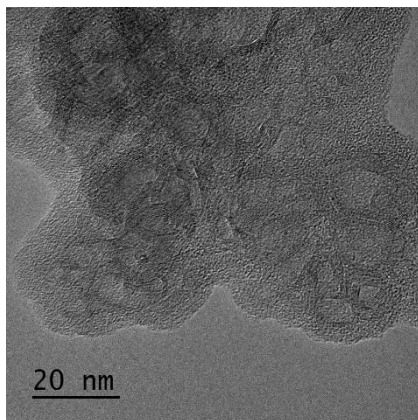


Рис. 1. Окисленный пек

Установлено также, что в результате графитации из глобульных структур образуются онионоподобные структуры. Такие онионоподобные структуры выявлены в углеродсодержащей горной породе – шунгите [4]. Реакции дегидрополиконденсации при окислительной термообработке пека, распределенного тонкими слоями по поверхности пенографита, протекают более глубоко из-за доступа кислорода к многокольчатым молекулам внутри тонких пековых слоев. В зависимости от температуры окисления из каменноугольного пека получают графитируемые или неграфитируемые наноструктурированные углеродные материалы [2], перспективные для использования как искусственные графиты, и как функциональные наноструктурированные углеродные материалы.

1. Дмитриев А.В. Патент РФ №2134656, 1999.
2. Дмитриев А.В. Получение углеродного материала с использованием окисления каменноугольного пека на поверхности терморасширенного графита. Избранные труды Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий. М.: РАН. 2014. С. 96 - 119.
3. Дмитриев А.В. Кульницкий Б.А. Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2016. Т. 16, № 1. С. 149–156. DOI: 10.14529/met16012.
4. Kovalevski V.V., Buseck P. R., Cowley J.M. Carbon 2001. V. 39. № 2. P. 243-256.

# ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

Никитина Е.А., Никитин С.М.

*Институт прикладной механики РАН, Москва*

*НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ, Москва*

*nikitin.sergey@gmail.com*

Для моделирования перестройки структуры молекулярной системы под действием внешней силы вычислительный эксперимент построен по аналогии с механическими испытаниями в режиме активного нагружения.

Однако в отличие от реального физического эксперимента, в котором обычно фиксируется изменение формы и механических свойств исследуемого объекта в результате приложенной к нему нагрузки, в вычислительном эксперименте рассматривается отклик объекта на деформацию его формы (растяжение/сжатие) и рассчитывается сила деформации.

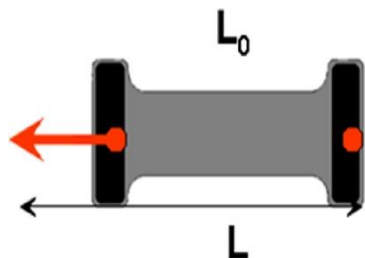


Схема реального  
эксперимента по одноосному  
растяжению

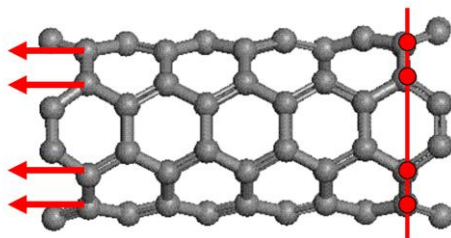


Схема компьютерного эксперимента  
по одноосному растяжению

Деформирование композита рассматривается в приближении координаты механохимической реакции, в которой деформирование зоны контакта полимер - наполнитель рассматривается в пошаговом режиме изменения механохимической координаты. Рассчитанные в рамках квантово-механического метода теплоты образования  $\Delta H$  и силы деформации  $F_i$  для каждого удлинения  $\Delta L$  микроскопическая координата деформации используются для расчета характеристик деформации и разрушения наносистемы с использованием макроскопического закона Гука.

Исследовано микроскопическое строение различных компонентов шунгита, таких как аморфный протонированный углерод (альфа СН) и



его поверхностно-активные модификации, фуллереновая, трубчатая углеродная компонента, а также ультрадисперсный гидроксированный силикат. Исследовано микроскопическое трение в межфазном слое композита полимер-аморфный углерод. Расчитаны деформационные и адсорбционные характеристики немодифицированных компонентов шунгита как наполнителей каучуковой матрицы. При этом моделировалась сдвиговая деформация в межфазном слое в системах, состоящих из полимерной каучуковой матрицы с одной стороны и из немодифицированных компонентов шунгита, таких как аморфный углерод, аморфный силикат, фуллерены и графитовые трубки, с другой стороны. Проведен компьютерный подбор модифицирующих поверхность наполнителя агентов на примере шунгита как наполнителя каучуковых полимеров

Проведен компьютерный подбор компонентов электрореологических (ЭР) суспензий. В рамках квантово-механического расчета с учетом химической структуры и состава ЭР суспензии рассчитывалась сдвиговая деформация ЭР суспензии (модули сдвига) в электрическом поле различной напряженности.

## **ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ МЕТАНА НА МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАКОМПЗИТАХ**

Запевалова Е.С.<sup>1</sup>, Кряжев Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Семенова О.Н.<sup>1,2</sup>, Тренихин М.В.<sup>1,2</sup>,  
Солодовниченко В.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

<sup>2</sup>Омский научный центр СО РАН, Омск

*e.s.zapecvalova@chemomsu.ru*

Предложен метод получения наноразмерных структур типа «металлическое ядро-графитоподобная оболочка», основанный на разложении метана на металл-углеродных композитах (МУК), в которых в объеме аморфной углеродной матрицы распределены наночастицы переходных металлов (Co, Fe, Ni). Синтез исходных МУК осуществляли дегидрохлорированием поливинилхлорида под действием аминов (анилина, диэтиламина) в среде диметилсульфоксида в присутствии нитратов металлов с последующей карбонизацией (200-400 °С) полученного полимера с системой сопряжения (поливинилена), допированного азотом и металлом. Ранее сообщалось [1] о возможности образования углеродных структур из поливиниленов при столь низких температурах. Встраивание частиц металла размерами 10-40 нм в структуру МУК и их равномерное распределение в углеродной матрице



подтверждено данными ПЭМ. Содержание металла в полученных материалах достигало 20 % масс.

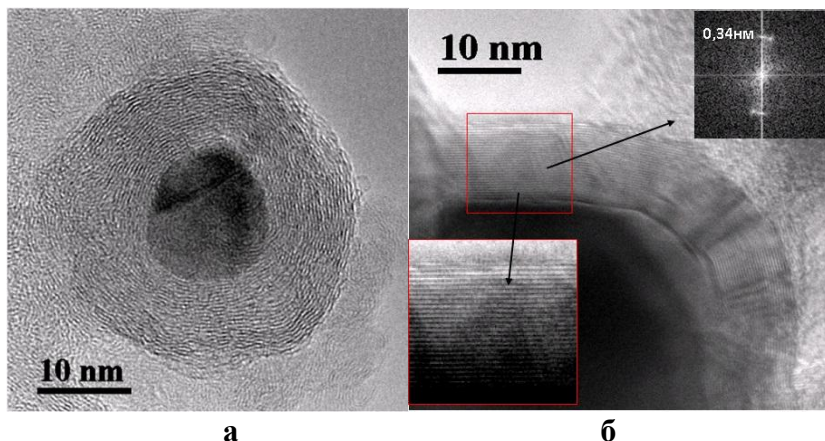


Рис. 1. ПЭМ изображение Co-содержащего углеродного материала (а), детализация структуры и электронограмма графеновых слоёв оболочки (б).

Для формирования графитоподобной оболочки вокруг металлических наночастиц МУК выдерживали в токе водорода при 620 °С (с целью восстановления частиц Co, Ni или Fe до металлического состояния), а затем – в среде метана в температурном диапазоне 620 – 850 °С. Катализируемое металлическими частицами разложение метана приводило к отложению углерода на их поверхности с формированием луковичных структур типа «ядро-оболочка» с плотноупакованными вокруг металлических ядер графеновыми слоями с межслоевым расстоянием 0,34 - 0,35 нм (см. рис.1).

*Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14 33 00018) с использованием оборудования Регионального центра коллективного пользования СО РАН, г. Омск.*

1. Кряжев Ю.Г., Солодовниченко В.С., Мартыненко Е.С. и др. // Изв. Ак. Наук, Сер. хим. 2015. № 12. С. 2919.

## ОБЪЕМНОЕ И ПОВЕРХНОСТНОЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ IV И VIII ГРУПП

Петржик М.И.

НИТУ «МИСис», Москва

*petrzhik@shs.misis.ru*

Рассмотрены ключевые факторы стеклообразования металлических сплавов, включая соотношение легирующих элементов, элементов – стеклообразователей и фаз – стеклообразователей, фазово – структурное состояние аморфизируемого прекурсора (слитка, ленты, гранул и т.д.) и его расплава, способ и условия закалки расплава, его способность к глубокому переохлаждению. Найдено, что доля аморфной фазы в объемных отливках зависит от температуры закалки расплава. Ее максимум соответствует ограниченному температурному интервалу, так называемой области «переохлаждаемого расплава» (ПР), который соответствует наибольшей разнице между температурой плавления и затвердевания расплава при закалке. Показано, что в сплавах на основе железа, так же как и сплавах на основе циркония при закалке расплава из области ПР наблюдается максимальное стеклообразование при затвердевании глубоко переохлажденного расплава.

Для изучения условий формирования нового класса функционально-градиентных материалов (ФГМ), содержащих аморфную фазу в поверхностном слое, были впервые использованы в качестве прекурсоров закаленные из расплава (литые) электроды с высокой и низкой стеклообразующей способностью и подложки технических важных металлов. Они были использованы для формирования методом электроискрового осаждения (электроискрового легирования) на кристаллической подложке аморфно-нанокристаллических поверхностных слоев. Показано, что этот метод инженерии поверхности обеспечивает локальный мгновенный переплав прекурсора на воздухе или в защитной атмосфере и перенос материала электрода капля за каплей при минимальном разогреве подложки, обеспечивая прекрасную адгезию осаждаемых слоев и поверхностное стеклообразование. Найдено, что эффективность теплоотвода неподвижной подложкой при электроискровом осаждении сравнима с закалкой расплава на вращаемый массивный металлический диск при спиннинговании расплава (скорость охлаждения около 1000000 К/с). Это обеспечивает закалку расплава на кристаллической подложке в результате чего поверхностный слой имеет высокую твердость (более 15 ГПа) и износостойкость (менее  $10^{-6}$  куб.мм/м/Н). Дальнейшее развитие этой технологии связано с разумным подбором пар «аморфизируемый прекурсор – кристаллическая подложка» и

режимов осаждения, чтобы формировать ФГМ для конкретных применений.

1 V.V. Molokanov; M.I. Petrzhik, T.N. Mikhailova, et al, J. of Non-Cryst. Solids (1999) 250 p.560.

2 Петржик М.И., Молоканов В.В. Изв. РАН. Сер. Физическая. 2001. Т. 65, № 10. С. 1384.

3. Молоканов В.В., Шалыгин А.Н., Петржик М.И. и др. Перспективные материалы. 2003. № 1. С. 5.

4. M.I. Petrzhik, P.V. Vakaev, T.A. Sviridova et al, J. of Metastable and Nanocryst. Mater. 24-25 (2005) 101.

## **АТОМИСТИЧЕСКОЕ И КОНТИНУАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ НА РАСТЯЖЕНИЕ АЛЮМИНИЯ С МЯГКИМИ И ТВЕРДЫМИ НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ**

Майер А.Е., Погорелко В.В.

*Челябинский государственный университет, Челябинск*

*mayer@csu.ru*

Наноккомпозиты и сплавы с алюминиевой матрицей, усиленной наноразмерными включениями, являются перспективными материалами для различных приложений. Они могут обладать большей жесткостью, лучшей удельной прочностью и другими повышенными характеристиками по сравнению с чистым материалом матрицы. Неоднородность структуры является общей чертой сплавов и наноккомпозитов, которые различаются, в основном, по методу получения. Кроме того, в сплавах обычно наблюдается более широкое разнообразие фазовых включений по форме, размерам и химическому составу. Наличие нановключений в матрице препятствует движению дислокаций, что приводит к росту сдвиговой прочности. С другой стороны, наличие включений может уменьшать динамическую прочность материала на растяжение.

При помощи молекулярно-динамического моделирования, на примере Cu, Ti и Mg включений в Al матрице мы рассмотрели два различных механизма уменьшения динамической прочности на растяжение материала с нановключениями по сравнению с чистым материалом матрицы. Первый механизм связан с концентрацией напряжений в матрице в окрестности жесткого и прочного включения (Cu или Ti); разрушение происходит в матрице, не затрагивая включение. Второй механизм реализуется в случае мягкого и малопрочного включения (Mg); разрушение инициируется во включении и далее

распространяется в матрицу. Прочность рассмотренных систем слабо зависит от ориентации включений относительно направления растяжения. Мы рассчитали прочность систем Al+Cu, Al+Ti и Al+Mg в зависимости от скорости деформации (в диапазоне от 0.1/ns до 30/ns при температуре 300 K) и в зависимости от температуры (в диапазоне от 300 K до 900 K при скорости деформации 1/ns). Скоростная чувствительность прочности материала с включениями выше, чем для чистого материала без включений. Характер поведения прочности с температурой различается для систем с твердыми и мягкими нановключениями, что объясняется различием механизмов их действия. Предложена и протестирована континуальная модель разрушения рассмотренных наноккомпозитов на основе алюминиевой матрицы.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ, проект № 14-11-00538.*

## **РАЗРАБОТКА МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СВЯЗОК Fe-Co-Ni ДЛЯ АЛМАЗНОГО РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА**

Логинов П.А., Сидоренко Д.А., Левашов Е.А.

*НИТУ «МИСЦС», Москва*

*pavel.loginov.misis@list.ru*

Современный алмазный режущий инструмент (кольцевые сверла и швонарезчики, оснащенные дисками с алмазосодержащим рабочим слоем, планшайбы и пр.) широко используется при ремонте улично-дорожной сети: для восстановления старого асфальтобетонного покрытия, создания заездных карманов на остановках общественного транспорта, мест для парковки автомобилей, подземных и надземных пешеходных переходов, а также для установки бордюрных камней. Основными элементами в инструменте такого типа являются зерна сверхтвердых материалов (алмаз, кубический нитрид бора) и металлическая связка, удерживающая их в рабочем слое.

В настоящее время в России нет предприятий, специализирующихся на производстве порошковых связок для алмазного инструмента. Это вынуждает отечественных производителей алмазного инструмента использовать дорогостоящую продукцию иностранных компаний (Eurotungstene, Umicore, Freeport Cobalt и др.). В условиях дороговизны импортных порошковых связок особую актуальность приобретает разработка технологии получения аналогов, не уступающих по свойствам, из материалов, производимых в России.

В данной работе была разработана технология получения связок системы Fe-Co-Ni из металлических карбонильных порошков железа, никеля (Россия) и кобальта (Китай), путем их механического легирования в планетарных центробежных мельницах (ПЦМ). Было проведено исследование влияния модифицирования структуры и фазового состава порошковых смесей при обработке в ПЦМ на свойства компактных образцов. Обработку порошковых смесей осуществляли в ПЦМ «Активатор-2с» (Россия) с центробежным фактором 120 g, соотношением массы размольных шаров к массе порошка 15 : 1 и продолжительностью от 3 до 20 минут. Для сравнения была приготовлена одна порошковая смесь этого же состава в смесителе «Turbula» (без механического воздействия). При обработке в ПЦМ были получены порошковые гранулы со слоистой (3 – 10 минут) и гомогенной структурой (15-20 минут). Данные рентгенофазового анализа полученных смесей указывают на постепенное растворение кобальта и никеля в решетке  $\alpha$ -Fe с увеличением времени обработки (после 20 минут обработки в составе был обнаружен только твердый раствор на основе железа ( $\alpha$ -Fe)). Из всех указанных порошковых смесей были изготовлены компактные образцы и определены их механические свойства. Образцы из смеси, приготовленной в смесителе «Turbula», обладали самой низкой прочностью и твердостью – 1270 МПа и 88 HRB соответственно. Обработка смесей в ПЦМ позволяет существенно повысить эти характеристики. Максимум свойств был обнаружен у образцов, изготовленных из порошковой смеси, обработанной в течение 15 минут – 1980 МПа и 105 HRB. Исследования структуры и фазового состава позволили установить, что повышение механических свойств связано с твердорастворным упрочнением матрицы ( $\alpha$ -Fe) за счет растворения в ней кобальта и никеля и выделением из нее субмикронных зерен фазы Fe<sub>3</sub>Ni, создающих эффект дисперсного упрочнения.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70019 «мол\_а\_мос».*

# ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ Nb/(Si-B)- И Mo/(Si-B)-КОМПОЗИТОВ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ

Коржов В.П., Кийко В.М.

Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка  
korzhov@issp.ac.ru

Исследования жаропрочных характеристик сплавов на основе системы Nb–Si показывают, что их высокотемпературная прочность после 1300–1350°C существенно снижается. Представляется, что повысить температурный порог разупрочнения этих сплавов возможно легированием их бором или углеродом, образующими упрочняющие соединения с температурами плавления, превышающими 2000°C. Возможна также полная замена силицидов на бориды и карбиды. В настоящей работе выбран первый вариант. Проведены предварительные эксперименты на системах Me–Si–B (Me = Nb, Mo). Объектами исследования были многослойные композиты Nb/(Si–B) и Mo/(Si–B) после диффузионной сварки (ДС) под давлением.

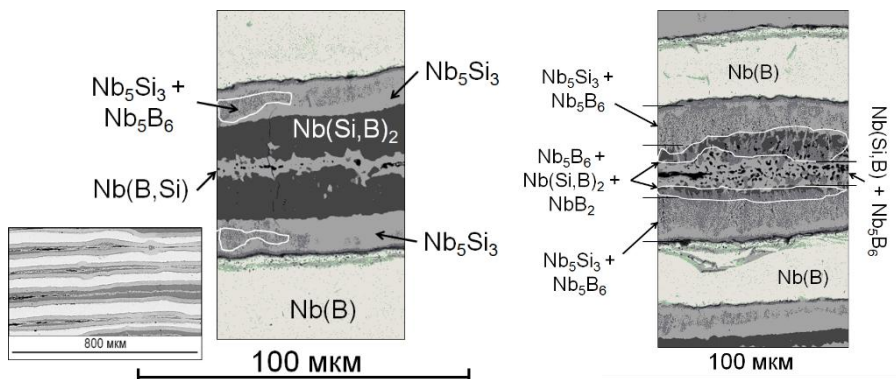


Рис. 1. Микроструктура 2-х областей ДС в композите Nb/(Si–B) после ДС при 1500°C в течение 1 ч. Крайний слева – фрагмент многослойной структуры композита при меньшем увеличении. Идентификация фаз проводилась с использованием РЭМ и рентгеноспектрального анализа

Пакет 35×40 мм состоял из 21-й Nb-фолги толщиной 60 мкм с односторонним покрытием из порошковой смеси с отношением Si/B = 3 и одной фольги без покрытия. Вследствие твердофазного взаимодействия Nb и покрытия при сварке формировались диффузионные зоны двух видов (рис. 1). Болеевершенная зона представлена на рисунке слева. Два крайних слоя толщиной ~11 мкм, граничащих со слоями твердого

раствора бора в ниобии Nb(B), имели в разной степени 2-фазные структуры  $\text{Nb}_5\text{Si}_3$  ( $\text{Nb}_{5,07}\text{Si}_{2,93}$ ) +  $\text{Nb}_5\text{B}_6$  ( $\text{Nb}_{4,89}\text{B}_{5,85}$ ). Средний слой на левом рисунке идентифицирован как борид эквиатомного состава с растворенным в нем кремнием  $\text{Nb}(\text{B},\text{Si}) \equiv \text{Nb}_{1,01}(\text{B}_{0,41}\text{Si}_{0,59})_{0,99}$ . В менее законченном виде (см. правый рисунок) на светло-сером фоне в нем содержались еще дискретные области темно-серого цвета из борида  $\text{Nb}_5\text{B}_6$ . Две промежуточные прослойки состояли из трех фаз  $\text{Nb}_5\text{B}_6$ ,  $\text{Nb}(\text{Si},\text{B})_2$  и борида  $\text{NbB}_2$ , в котором растворено 0,55 ат. % Si. В законченном состоянии (см. левый рисунок), соответствующем температуре диффузионной сварки, равной 1500°C, эта прослойка имела однофазную структуру:  $\text{Nb}(\text{Si},\text{B})_2 \equiv \text{Nb}_{0,94}(\text{Si}_{1,56}\text{B}_{0,44})_{2,06}$ .

Композит Mo/(Si-B) содержал 15 Mo-фольг толщиной 50 мкм с 2-сторонним покрытием из кремния и бора с отношением Si/B = 3 и 2-х Mo-фольг по периферии с 1-сторонним покрытием. Режим ДС: 1500°C / 2 ч / 10,5 МПа. После сварки Mo-слои с составом доэвтектической области диаграммы Mo-B становились двухфазными – Mo(B) + Mo<sub>2</sub>B, а на месте покрытия формировался диффузионный слой из соединений Mo<sub>5</sub>(Si,B)<sub>3</sub> + Mo(B,Si).

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ИЗ АУСТЕНИТНЫХ И МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА, ИЗГОТОВЛЕННЫХ СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ

Бобырь В.В., Васильева О.В., Деев А.А., Жуков А.С., Кузнецов П.А.  
ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург  
mail@crism.ru

На сегодняшний день востребованы аддитивные технологии, которые в качестве строительного материала используют металлопорошковые композиции различных сплавов, в том числе армированные наночастицами. Такие технологии служат в ряде случаев единственным инструментом при создании и восстановлении объемных изделий практически любой формы и степени сложности [1-2].

В настоящей работе сравниваются структура и свойства образцов, изготовленных методом селективного лазерного сплавления (СЛС) из порошков нержавеющей аустенитных (12X18H10T, 316L) и мартенситных (X16H4Д4Б, 410L) сталей производства ОАО «Полема», Россия, и Höganaäs, Швеция. Заявленный размер частиц порошков составлял менее 50 мкм.

На растровом электронном микроскопе VEGA 3 TESCAN получены изображения порошков. На установке Malvern Mastersizer 2000



методом лазерной дифракции с использованием приближения Фраунгофера проведен гранулометрический анализ.

На установке EOSint M270 из исследуемых порошков в защитной атмосфере азота методом селективного лазерного сплавления построены стандартные образцы для испытаний на растяжении (по ГОСТ 1497) и ударную вязкость (по ГОСТ 9454). В работе сравнивались образцы, полученные при различных мощностях лазера.

Механические свойства и ударная вязкость определялись при комнатной температуре на универсальной испытательной машине Zwick/Roell Z250 и копке Metrocom-300, соответственно, а измерение твердости образцов проводилось на установке Zwick/Roell ZHU 750 top.

По результатам измерений установлено, что ударная вязкость исследуемых образцов увеличивается с повышением мощности лазерного излучения. Анализ изломов испытанных образцов показал отсутствие различий в механизмах разрушения: при любых режимах выращивания присутствовало вязкое разрушение с абсолютным преобладанием вязкой составляющей. Наилучшая комбинация твердости, отражающей прочностные свойства, и ударной вязкости материала достигается при максимальной используемой мощности лазера.

Стоит отметить, что у аустенитной стали 12X18H10T имеется наибольший запас пластичности ввиду высоких значений относительного удлинения, что может в свою очередь свидетельствовать об активации физико-химического взаимодействия более мелких сплавляемых частиц при увеличении мощности лазера.

Это позволяет в дальнейшем использовать данную марку стали при изготовлении высокоточных деталей сложной формы методом селективного лазерного сплавления. Таким образом, важнейшим преимуществом лазерных технологий является возможность управления формированием структуры и, следовательно, свойствами материала на локальных микроскопических масштабах.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда по направлению «Проведение фундаментальных и поисковых исследований по приоритетным тематическим направлениям исследований» (проект № 15-19-00210).*

#### **Литература:**

1. Орыщенко А.С., Кузнецов П.А., Бобырь В.В. и др.. Применение технологий селективного лазерного спекания и объемной лазерной наплавки для создания и восстановления деталей, используемых в машиностроении // Прогрессивные технологии и системы машиностроения, Донецк: 2013, т. 46, № 1,2.
2. Giedeon N. Levy The role and future of the laser technology in the additive manufacturing environment // Physics Procedia, 2010, №5.



# ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ В МНОГОСЛОЙНЫХ ОБРАЗЦАХ $(\text{CoFeZr/SiO}_2)_{32}$ И $(\text{CoFeZr/a-Si})_{40}$ С РАЗЛИЧНЫМИ ПРОСЛОЙКАМИ

Домашевская Э.П.<sup>1</sup>, Гуда А.А.<sup>2</sup>, Чернышев А.В.<sup>1</sup>, Ситников В.Г.

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, [ftt@phys.vsu.ru](mailto:ftt@phys.vsu.ru)

<sup>2</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

Комплексное магнитное поведение многослойных наноструктур (МНС) обусловлено несколькими конкурирующими межатомными взаимодействиями, в том числе обменными взаимодействиями d-электронов переходных металлов магнитных слоев, взаимодействиями атомов магнитных слоев и немагнитных прослоек.

В работе проведено исследование локальной атомной структуры 3d-металлов Co и Fe в двух МНС  $(\text{CoFeZr/SiO}_2)_{32}$  и  $(\text{CoFeZr/a-Si})_{40}$  с различными прослойками: диэлектрической  $\text{SiO}_2$  и полупроводниковой из аморфного кремния a-Si, и различными толщинами бислоев 12/3 нм и 2/2 нм соответственно.

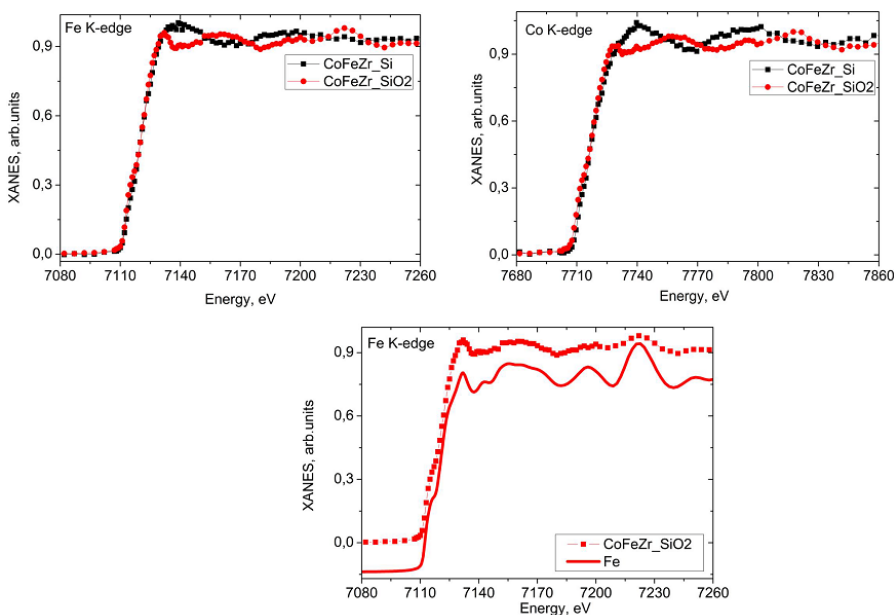


Рис.1. Fe К- края поглощения (слева) и Co К- края поглощения ( в середине) от МНС  $(\text{CoFeZr/SiO}_2)_{32}$  и  $(\text{CoFeZr/a-Si})_{40}$ . Справа сравнение с К-краем металлического ОЦК Fe.

Рентгеновские К- спектры поглощения Fe и Co были получены на спектрометре ЮФУ Rigaku R-XAS с использованием жесткого рентгеновского излучения для возбуждения К-оболочек Co и Fe . Измерения проводились в режиме флуоресценции. Для выполнения сканирования по энергии с разрешением 1,4 эВ для Fe и 1,9 эВ для Co был использован монокристалл Ge (311).

Подобие тонкой структуры К-спектров поглощения (ТСКП) близких элементов Co и Fe в обеих МНС и ее совпадение в образце  $(\text{CoFeZr/SiO}_2)_{32}$  с ТСКП металлической фольги Fe (Рис.1справа) указывает на наличие твердых растворов на основе ОЦК структуры Fe в металлических слоях МНС CoFeZr, что подтверждается данными XRD.

Аналогичное совпадение тонкой структуры тех же двух К-спектров Co и Fe в другой МНС с кремниевыми прослойками  $(\text{CoFeZr/a-Si})_{40}$  (черные кривые на Рис.1 слева и в середине) и их отличие от ТСКП МНС с диэлектрическими прослойками  $\text{SiO}_2$  , свидетельствуют об образовании силицидных фаз типа CoFeSi в более тонких бислоях этой МНС. Практически полное расходование кремния из прослоек на образование немагнитных силицидных фаз 3d-металлов в данных МНС мы наблюдали при их послойном неразрушающем зондировании методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии. И когда толщина таких кремниевых прослоек превосходит толщину металлических слоев, то такие МНС становятся немагнитными.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках госзадания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 757. Задание № 3.1868.2014/К*

## **СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА И НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ**

Немерюк А.М., Лылина М.М.

*Научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых  
химических веществ, Москва  
amnamnl@mail.ru*

Высокая каталитическая активность диоксида титана привлекает внимание к изучению новых методов синтеза материалов, основанных на оксидных системах, содержащих диоксид титана и другие компоненты, влияющие на каталитическую активность и термическую стабильность.

Были исследованы образцы оксидных систем, полученных путем термической обработки продуктов поликонденсации алкоксидов титана и кремния в неводных средах в присутствии прекурсоров платиновых металлов.

В качестве исходных соединений для получения наночастиц платиновых металлов, входящих в состав каталитических материалов исследованы комплексные соединения палладия, среди которых особенный интерес представляет дихлорид ди(фенилацетонитрил) палладия (II), а также соединения платины, растворимые в полярных апротонных растворителях, например, тетрахлорплатоат (II) аммония.

Синтез проводился в условиях, описанных для получения гибридных органо-минеральных систем на основе диоксидов титана и кремния, содержащих органические фрагменты в среде безводного высококипящего растворителя в присутствии кислотных катализаторов. Термическая обработка полученных продуктов при 600-700°C в окислительной атмосфере в течение нескольких часов позволяет получить материал, содержащий минимальные количества остаточного углерода.

Исследование химического состава и морфологических характеристик полученных экспериментальных образцов было проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа Jeol и аналитическими методами.

В составе образцов обнаружены частицы платины размером 50-80 нм, форма которых близка к сферической, палладий представлен агломератами частиц, имеющими неправильную форму. Зерна оксидного носителя имеют близкую к сферической форму.

Фазовый состав отвечает, преимущественно, структуре анатаза. Присутствие в составе оксидной системы небольшого количества диоксида кремния ведет к увеличению термической стойкости и препятствует фазовым переходам, что позволяет использовать полученные каталитические материалы при температурах до 650°C. Присутствие наночастиц платины отражается на каталитической активности в отношении реакций окисления, материалы на основе палладия несколько менее активны.

Рассматривается возможность применения полученных по разработанному методу каталитических материалов в системах снижения токсичности отработавших газов двигателей внутреннего сгорания, для обеззараживания сточных вод, содержащих органические примеси и для интенсификации газофазных реакций. Разработанный метод позволяет также получать каталитически активные покрытия на инертных материалах.

*Прикладные научные исследования выполнены при финансовой поддержке государства в лице Минобрнауки России в рамках соглашения о предоставлении субсидии № 14.624.21.0006 от 8 сентября 2014 года. (Уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI62414X0006).*

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ $ZrO_2$ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ НАНОКОМПОЗИТОВ $Al_2O_3$ -МУНТ

Файков П.П., Зыонг Ч.Т.Т., Попова Н.А., Жариков Е.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва  
faikov\_p@inbox.ru*

Керамические композиционные материалы позволяют реализовать полезные свойства керамики и одновременно создавать более легкий, с повышенными механическими свойствами, более гибкий и менее дорогой, чем обычный керамический материал продукт.

Керамоматричные композиты  $Al_2O_3$  с углеродными нанотрубками демонстрируют высокие прочность при изгибе трещиностойкость, стойкость к вибрациям и термоудару [1]. Альтернативным способом повышения механических свойств керамики на основе  $Al_2O_3$  является введение добавки  $ZrO_2$  [2]. В настоящей работе изучено влияние одновременного введения многослойных углеродных нанотрубок (МУНТ) и  $ZrO_2$  на упрочнение композита. Композиты, содержавшие МУНТ (2-50 % об.), синтезировали двумя методами: спеканием в аргоне без приложения давления и методом искрового плазменного спекания.

В качестве армирующего компонента использовались МУНТ фирмы Bayer, полученные промышленным способом (диаметр МУНТ от 4 до 13 нм, длина до 1 мкм, насыпная плотность 0,13 - 0,15 г/см<sup>3</sup>).

В отсутствие МУНТ или при малых концентрациях МУНТ, мелкие зерна  $ZrO_2$  распределяются по границам кристаллитов и, тем самым, ограничивают рост зерен корунда. МУНТ создают микросетки, сдерживающие рост зерен корунда и препятствующие равномерному распределению частиц  $ZrO_2$  по границам зерен  $Al_2O_3$ . Кроме того, МУНТ входят также в сами зерна корунда и образуют “мостики” между ними.

При воздействии нагрузки, напряжение рассеивается на МУНТ-микросетке. При этом, микротрещины хотя и возникают, но мостики УНТ способствуют перераспределению нагрузки на соседние зерна. В результате увеличивается трещиностойкость и прочность композита. С увеличением содержания УНТ, эффект микросетки становится сильнее, что приводит к формированию крупных агломератов  $ZrO_2$  в матрице и соответствующему уменьшению плотности распределения частиц  $ZrO_2$ , вследствие чего вероятность встречи трещины с зерном диоксида циркония снижается, и, упрочнение, связанное с трансформационным переходом  $ZrO_2$  становится незначительным.

Наилучшие результаты при спекании в аргоне без приложения давления получены для композита  $Al_2O_3$ -  $ZrO_2$  –МУНТ с содержанием 8% об. углеродных нанотрубок и 20% масс.  $ZrO_2$  (прочность при изгибе 570 МПа, трещиностойкость 4,46 МПа.м<sup>1/2</sup>). Наилучшие результаты при

спекании методом искрового плазменного спекания относятся к композиту  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с 30% об. МУНТ (прочность при изгибе 640 МПа, модуль упругости 500 МПа). Оптимальная температура спекания в аргоне без приложения давления для получения прочных, трещиностойких композитов составила 1750°C, а при синтезе ИПС методом - 1650°C.

[1] Inam F., Yan H. et al. Composites Science and Technology, 2010, Vol.70, p. 947-952.

[2] Takano Y., Ozawa T. et al. J. Mater. Synthesis and Processing, 1999, Vol. 7, No. 2, p. 107-111.

*Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 14-19-00522.*

## **УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВКАМИ $\text{Al}_2\text{O}_3$ И $\text{Y}_2\text{O}_3$**

**Красильников В.В., Лукьянова О.А., Сирота В.В.**

*Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, Белгород, kras@bsu.edu.ru*

Известно, что наиболее значимыми упругими свойствами конструкционной керамики являются модуль Юнга, модуль сдвига и коэффициент Пуассона. Очевидно, что механические свойства керамических материалов на основе нитрида кремния зависят от метода их получения. Так, к примеру, механические (в том числе упругие) свойства нитрида кремния, полученного таким дорогостоящим коммерческим методом как горячее изостатическое прессование почти вдвое выше, чем аналогичные свойства материалов, полученных методом реакционного связывания. В частности, известно, что модуль Юнга керамики на основе нитрида кремния, полученной методом реакционного связывания, составляет 160 ГПа, в то время как модуль Юнга нитрида кремния, полученного методами ГИП и SPS более 240 ГПа [1].

В нашей работе представлены исследования влияния оксидных добавок на примере систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  на упругие свойства нитрида кремния, изготовленного методом свободного спекания в атмосфере азота и искрового плазменного спекания. Технология изготовления описываемых материалов подробно описана в наших предыдущих работах [2,3]. Было показано, что полученный свободным спеканием при температуре 1650°C керамический материал на основе нитрида кремния с добавлением оксидов 9 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 6 мас. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , и спеченный при температуре 1800°C с добавлением 6 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 2 мас. %  $\text{MgO}$  нитрид кремния характеризуются близким значением модуля Юнга в узком диапазоне 248-250 ГПа. Кроме того, было установлено, что материалы на основе нитрида кремния, полученные искровым

плазменным спеканием при температурах 1550°C и 1650°C с добавлением аналогичного состава оксидных композиций типа  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  характеризуются более высокими показателями модуля Юнга в интервале 280-300 ГПа.

Представленные материалы, полученные методами свободного спекания и искрового плазменного спекания, демонстрируют высокие упругие характеристики. В частности, модуль Юнга керамики на основе нитрида кремния с добавлением оксидов 6 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 2 мас. %  $\text{MgO}$  составил 248 ГПа, с добавлением 9 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 6 мас. %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  - 250 ГПа. Более высокий уровень модуля Юнга в диапазоне 280-300 ГПа был характерен для материалов на основе нитрида кремния, полученных искровым плазменным спеканием при температурах 1550°C и 1650°C с добавлением аналогичного состава оксидов.

В рамках данного исследования было показано, что полученная методами свободного спекания и искрового плазменного спекания керамика на основе нитрида кремния, с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  по причине повышенных для данного типа керамических материалов упругих свойств представляется весьма перспективной в широком диапазоне применений современной техники и промышленности.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-38-50119 мол\_нр).*

1. Munz D., Fett T., Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection. // Springer. – 1999. P. 298.
2. Krasil'nikov V.V., Sirota V.V., Ivanov A.S., Luk'yanova O.A., Ivanisenko V.V., Kozlova L.N. Investigation of the structure of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -based ceramic with  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{Y}_2\text{O}_3$  additives // Glass and Ceramics. 2014. V. 71. № 1-2. P. 15-17.
3. Лукьянова О.А., Красильников В.В. Изучение упругих характеристик конструкционного керамического материала на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$  // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 7-8. С. 21-24.

## СИНТЕЗ НАНОЛАМИНАТНЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ Ti – Si - C

### КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ $\text{TiO}_2$

Истомина Е.И.<sup>1</sup>, Истомин П.В.<sup>1</sup>, Надуткин А.В.<sup>1</sup>, Грасс В.Э.<sup>1</sup>, Пресняков М.Ю.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>Институт химии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, istomina-ei@chemi.komisc.ru  
<sup>2</sup>НИИЦ «Курчатовский институт», Москва

MAX фазы с общей формулой  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  (где  $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{Nb}$ ;  $\text{A} = \text{Al}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}$ ;  $\text{X} = \text{C}, \text{N}$ ) имеют слоистую кристаллическую решетку, что приводит к наноламинатному строению зерен. Такое строение дает

возможность локально в зоне концентрации механических напряжений деформировать зерна без макроскопического разрушения материала. Характер деформаций проявляется через расслаивание, изгиб и сминание зерен. Это обеспечивает материалам на основе MAX фаз ряд ценных эксплуатационных прочностных характеристик, трещиностойкость и нечувствительность к термоудару в сочетании с химической стойкостью и хорошей механической обрабатываемостью. Техническая привлекательность материалов на основе MAX фаз заключается в уникальном сочетании важных эксплуатационных характеристик, каждая из которых по отдельности не является рекордно высокой. Для системы Ti–Si–C известны MAX фазы  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_4SiC_3$ , причём последняя была получена только в виде тонких пленок методом магнетронного распыления.

Нами разработан новый подход к синтезу MAX фаз  $Ti_4SiC_3$  и  $Ti_3SiC_2$ , основанный на высокотемпературном восстановлении оксида титана ( $TiO_2$ ) карбидом кремния (SiC) в условиях динамического вакуума. Использование SiC, который содержит одновременно кремний и углерод, необходимые для образования  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_4SiC_3$ , позволяет объединить процессы карбо- и силикотермического восстановления. Дополнительно в состав восстановителя может входить добавка элементного кремния, которая увеличивает концентрацию SiO над зоной реакции и, соответственно, создаёт более благоприятные условия для образования кремнийсодержащих фаз.

В данной работе синтез  $Ti_3SiC_2$  и  $Ti_4SiC_3$  проводили при 1450 – 1650 °C в течение 15 – 600 мин в условиях вакуумной откачки газообразных продуктов (CO, SiO). Установлено, что оптимальными для образования  $Ti_3SiC_2$  являются составы  $TiO_2 + (1.5 - x + y)SiC + 2xSi$ , где  $x = 0.4 \div 0.5$  и  $y = 0$ . При этом выход  $Ti_3SiC_2$  достигает 100 об.%. Наилучший результат по синтезу  $Ti_4SiC_3$  с выходом до 95 об.% получен на образцах состава где  $x = 0.25 \div 0.35$ ,  $y = 0$  и времени термического воздействия не менее 360 мин. Также установлено, что введение избыточного SiC ( $y > 0$ ) благоприятно влияет на образование  $Ti_4SiC_3$ . Образование  $Ti_4SiC_3$  происходит при меньшем времени термического воздействия.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы УрО РАН (проект 15-6-3-42). Экспериментальная часть работы выполнена на оборудовании Центра коллективного пользования «Химия» (Институт химии Коми НЦ УрО РАН) и частично на оборудовании Ресурсного Центра Зондовой и Электронной микроскопии (Курчатовский Комплекс НБИКС – технологий, НИЦ “Курчатовский институт”).*

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $\text{Al}_2\text{O}_3$ - И $\text{Al}(\text{Ce})_2\text{O}_3$ -ПИЛЛАРНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Овчинников Н.Л.<sup>1</sup>, Карасев Н.С.<sup>1</sup>, Кочкина Н.Е.<sup>2</sup>, Бутман М.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново

<sup>2</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Иваново

ovchinnikovnl\_1972@mail.ru, workingfish1992@lenta.ru, kochkinane@mail.ru, butman@isuct.ru

В последние годы наблюдается растущий интерес к разработке новых экологически безопасных полифункциональных пилларных наноматериалов. Они привлекают внимание исследователей высокой адсорбционной способностью, каталитической и фотокаталитической активностью, что открывает возможности их эффективного использования в качестве сорбентов, катализаторов, оптических и фотоактивных материалов, наномагнитов, электродов и мембран. Пилларные материалы получают интеркаляцией крупноразмерных полигидроксокомплексов  $d$ - и  $f$ -элементов в межплоскостное пространство монтмориллонита (ММ) с последующей термической активацией при температурах 300 – 500°C, приводящей к образованию кластероподобных образований из оксидов металлов – пилларов, сшивающих раздвинутые силикатные слои.

Цель настоящей работы состояла в синтезе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - и  $\text{Al}(\text{Ce})_2\text{O}_3$ -пилларных наноматериалов, интеркаляцией крупноразмерных поликатионов алюминия и алюминия/церия и тестирование их структурных, текстурных и сорбционных свойств.

В качестве исходного материала для получения пилларного ММ был использован природный бентонит Даш-Салахлинского месторождения. Синтез полигидроксокомплексов  $\text{Al}_{13}$  проводили гидролизом соли  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  раствором  $\text{NaOH}$ . Поликатионы  $\text{Al}_{30}$  получали по гидротермальной методике путем выдержки раствора, содержащего полигидроксокомплексы  $\text{Al}_{13}$ , в реакторе под давлением в течение 5 часов при 127°C. В случае  $\text{Al}/\text{Ce}$ -полигидроксокомплексов, интеркалирующие растворы были приготовлены также по гидротермальной методике. Смесь растворов  $\text{Al}_2\text{Cl}(\text{OH})_5$  и  $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  выдерживалась в реакторе под давлением в течение 20 часов при 135°C. Интеркаляцию ММ осуществляли ионным обменом межслоевых катионов на полигидроксокомплексы  $\text{Al}_{13}$ ,  $\text{Al}_{30}$  и  $\text{Al}/\text{Ce}$ . Пилларные материалы получали прокаливанием интеркалированных образцов в печи при 300°C в течение 3 ч.

Свойства интеркалирующих растворов были исследованы методами фотометрии в видимой области спектра, динамического рассеяния света, флуоресцентной спектроскопии и ЯМР ( $\text{Al}$ -27).



Структурные и текстурные свойства пицларных наноматериалов были охарактеризованы методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии, малоугловой рентгеновской дифракции, низкотемпературной адсорбции/десорбции азота. Адсорбционные свойства пицларных наноматериалов были оценены по адсорбции водорастворимых катионных (метиленовый голубой) и анионных (кислотный красный) красителей.

Полученные  $Al_2O_3$ - и  $Al(Se)_2O_3$ -пицларные наноматериалы имеют высокое базальное расстояние  $d_{001}$  (до 2.4 нм), микро- и мезопористую структуру, удельную площадь поверхности (до 154 м<sup>2</sup>/г). Образцы пицларных материалов являются эффективными адсорбентами для удаления катионных и анионных красителей из водных растворов. Показано, что адсорбция красителей имеет сильную зависимость от рН среды с максимальной адсорбционной емкостью кислотного красного при низком рН, а метиленового голубого при высоком рН. Обнаруженные различия в эффективности адсорбции красителей для материалов с разной структурой пицларов интерпретированы с учетом как зарядового состояния ( $\zeta$ -потенциала) тактоидов в суспензиях, так и текстурных свойств адсорбентов. Для описания адсорбции использованы классические модели: кинетические – псевдо-первого и псевдо-второго порядка – и равновесные – Лэнгмюра и Фрейндлиха.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект №16-03-01016\_а)*

## ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХТУГОПЛАВКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ Ta-Hf-C ИЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ШИХТЫ

Пацера Е.И.<sup>1</sup>, Левашов Е.А.<sup>1</sup>, Курбаткина В.В.<sup>1</sup>, Кочетов Н.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСиС», Москва

<sup>2</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка

*patsera\_yevgeniy@mail.ru*

Перед современной аэрокосмической промышленностью стоит проблема разработки сверх тугоплавких материалов для применения в ракетных соплах и гиперзвуковых прямоточных воздушно-реактивных двигателях с рабочими температурами более 3000°С. Известно, что карбиды тантала и гафния, обладают одними из самых высоких температур плавления (3880°С, и 3890°С, соответственно). Однако, чрезвычайно высокая температура плавления этих материалов не позволяет получать их с использованием традиционных технологий

порошковой металлургии или литья. В данной работе для синтеза однофазного карбида  $(Ta, Hf)C$  был использован метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в сочетании с предварительным механическим активированием (МА) исходной смеси, который широко используется для получения тугоплавких соединений.

Целью работы было получение сложного карбида  $(Ta, Hf)C$  из механически активированной шихты  $Ta-Hf-C$  по технологии СВС.

В качестве исходных реагентов использовались элементарные порошки Hf (ГФМ-1), Ta (ТаПМ) и C (П804Т) в расчете на получение  $(Ta, Hf)C$  с содержанием карбида гафния на уровне 20%. Механическая активация проводилась в планетарной мельнице Активатор 2S. Фазовый состав исследовали методом рентгенофазового анализа. Микроструктуру и химический состав фаз изучали методами СЭМ и ЭДС. Теплоту сгорания активированной шихты определяли на быстродействующем калориметре. Синтез образцов производили по технологии силового СВС-компактирования.

Исследования скорости и температуры горения показали, что значение измеренной температуры горения составило 2400 К, что значительно ниже расчетной (3274К) и может быть связано с интенсивным газовыделением смеси в процессе горения.

При проведении МА на воздухе СВС-продукт представляет собой практически однофазный двойной карбид с параметром решетки  $a = 0,4487$  нм, что соответствует 18,0 ат.% растворенного HfC, содержание  $HfO_2$  менее 1,0 %. При этом продукт СВС-компактирования представляет собой высокопористый спек с размером карбидного зерна менее 10 мкм. Полученный продукт подвергали измельчению в шаровой вращающейся мельнице. Из субмикронного порошка двойного карбида  $(Ta, Hf)C$  по технологии горячего прессования и искрового плазменного спекания изготовлены компактные образцы с относительной плотностью до  $90,0 \pm 5,0\%$ , твердостью – 24,0 - 27,4 ГПа, модулем упругости 423,6 - 484,4 ГПа и величиной упругого восстановления 44.3-46.1

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания № 11.233.2014/К «Разработка сверхвысокотемпературных твердорастворных соединений  $(Me^V, Me^{IV})C$  методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза механически активированных смесей» в сфере научной деятельности.*

# САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА АЛМАЗЕ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, УПРОЧНЕННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ WC

Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Логинов П.А., Швындина Н.В.

НИТУ «МИСус», Москва

dsidorenko@inbox.ru

Алмазосодержащий режущий инструмент с металлическими связками (дисковые пилы, сверла и канатные пилы) широко используются для резки сложнообрабатываемых материалов, таких как армированный бетон, камень и металлические конструкции. При таких условиях работы инструмент изнашивается довольно быстро, что приводит к значительным техническим и экономическим затратам.

В настоящее время существует три способа повышения эксплуатационных характеристик алмазного режущего инструмента: 1) повышение прочности металлической связки (матрицы), 2) повышение качества используемых алмазных зерен, 3) улучшение адгезии между алмазом и связкой. В данной работе предложен новый подход к разработке алмазного режущего инструмента: одновременное повышение 1) и 2) во время спекания алмазного композиционного материала.

Изучен механизм самопроизвольного образования защитного покрытия на основе карбида вольфрама на поверхности алмазных зерен в процессе спекания металлической связки в присутствии упрочняющих наночастиц карбида вольфрама (Рисунок 1).

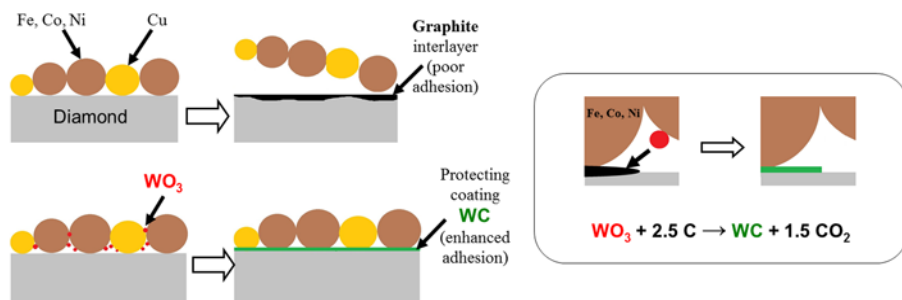


Рис. 1. Механизм самопроизвольного формирования защитного покрытия

Образующийся промежуточный слой обеспечивает высокий уровень адгезии между связкой и алмазом. Покрытие формируется по механизму газотранспортных реакций путем хемосорбции летучего оксида вольфрама на поверхности алмаза, его восстановления и

последующего карбидообразования. Установлено, что условиями образования на поверхности алмаза покрытия из вольфрама (карбида вольфрама) при спекании с металлической матрицей являются: наличие затравки WC и металла-катализатора графитизации.

Одновременное повышение механических свойств и образование защитного слоя на основе карбида вольфрама на поверхности алмаза приводит к синергетическому эффекту: повышению эксплуатационных характеристик алмазного инструмента, в частности, производительности и скорости резания.

### **МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ, СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ НА ОСНОВЕ АОТ РАЗНОГО СОСТАВА И ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В НИХ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА**

Тытик Д.Л.<sup>1</sup>, Высоцкий В.В.<sup>1</sup>, Ревина А.А.<sup>1</sup>, Бусев С.А.<sup>1</sup>, Суворова О.В.<sup>1</sup>,  
Кузьмин В.И.<sup>2</sup>, Гадзаов А.Ф.<sup>2</sup>, Гранкина Т.Ю.<sup>1</sup>, Красильникова О.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва, dtytik@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Московский технологический университет, Москва*

Представлены результаты измерения оптических свойств (метод ДРС) дисперсии (система Аэрозоль ОТ/изооктан/вода) в процессе формирования обратных мицелл, их солюбилизации ( $\omega = 4$ ) и химического синтеза наночастиц серебра после введения в дисперсию кверцетина (Qr) и ионов  $Ag^+$  [1]. Установлено, что процессы формирования, стабилизации обратных мицелл и, в дальнейшем, их солюбилизации сопровождаются квазипериодическим изменением оптических свойств дисперсии.

Показано, что физико-химические процессы в обратномицеллярной системе (ОМС, АОТ 96%) протекают с формированием в ней частиц со средними размерами, лежащими в диапазонах:  $0.67 \div 3$  нм,  $20 \div 32$  нм и  $4100 \div 5600$  нм, – рассматриваемых как три основные стабильные фракции частиц. Появление в процессе синтеза НЧ серебра фракций частиц с другими размерами оценивается на уровне 7 %. Получены данные по кинетике изменения размеров наночастиц в процессе химического синтеза НЧ серебра и показано, что на разных стадиях реакции доминируют определенные размерные фракции НЧ. Экспериментально установлено влияние воды, изначально находящейся в адсорбированном состоянии в ПАВ (АОТ 96 %), на процесс формирования и солюбилизации обратных мицелл, что при химическом синтезе в них наночастиц серебра во многом определяет параметры последних. В случае использования ПАВ (АОТ 99%) характер

растворения молекул ПАВ в изооктане, стабилизация размеров обратных мицелл заметно изменяются, в частности, распределение мицелл по размерам обладает меньшей дисперсией. Рассчитана возможная конформация молекул АОТ (АОТ 96%), участвующих в формировании обратных мицелл в изооктане.

Проведены спектрофотометрические измерения ОМС после завершения синтеза НЧ серебра и обнаружено, что наряду с достаточно крупными наночастицами (3 – 20 нм), в системе присутствуют кластеры серебра в виде димеров, тримеров и др. Показано, что данные о физико-химических свойствах ОМС [2], хорошо согласуются с полученными результатами исследования рассеяния света дисперсией.

Были зарегистрированы изотермы адсорбции паров воды для исходных образцов АОТ с разным содержанием воды, определяемым технологическими особенностями синтеза ПАВ. Детальный анализ этих изотерм указал на возможную причину различия в физико-химических свойствах АОТ с разным содержанием воды [3].

*Работа поддержана РФФИ грант № 16-03-00665 и Минобрнауки, грант № 3481 “Фильтр”.*

### Литература

1. Ревина А.А.. Патент РФ № 2312741. Препарат наноразмерных частиц металлов и способ его получения (Chem). Бюл. № 35. 20.12.2007.
2. Кузьмин В. И., Гадазов А. Ф., Тытик Д. Л., Бусев С. А., Ревина А. А. Кинетика образования наночастиц серебра в обратных мицеллах. 1. Интегральные модели и связь их параметров с процессами на микроуровне // Коллоидный журнал, 2015, том 77, № 4, с. 477–491.
3. Ревина А.А. Адсорбция и окислительные процессы в современной нанотехнологии. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2009. Т.45. №1. С. 58-63

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ ЛЮМИНОФОРОВ

$\text{SrAl}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ ,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B})$

Банишев А.Ф.<sup>1</sup>, Большухин В.А.<sup>2</sup>, Банишев А.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН – филиал  
ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» РАН, Шатура

<sup>2</sup>Научно исследовательский институт «Платан», Фрязино  
[banishev@mail.ru](mailto:banishev@mail.ru)

Известно, что ряд материалов могут под действием механических напряжений люминесцировать (светиться). В последние годы возрос интерес к исследованиям механолюминесцирующих материалов и созданию на их

основе различного рода сенсорных элементов. Хорошо известным примером такого материала является люминофор  $\text{ZnS:X}$ , (где  $X=\text{Mn, Cu, Al}$ ). В последнее время проявляется заметный интерес к исследованиям механолюминесценции материалов на основе щелочно-земельных элементов с примесью редкоземельных элементов, механолюминесценция которых, в зависимости от состава, может наблюдаться в разных спектральных диапазонах, например:

В синей области механолюминесцируют -  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2:\text{Eu}^{2+}$

В зеленой области механолюминесцируют -  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{BaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2:\text{Eu}^{2+}$

В красной области механолюминесцируют -  $\text{CaZnOS}:\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Sr}_{n+1}\text{Sn}_n\text{O}_{3n+1}:\text{Sm}^{3+}$

Указанные материалы представляют собой мелкодисперсный порошок с размерами гранул от нескольких сотен нанометров до десятков микрометров. Как правило эти материалы являются люминофорами длительного послесвечения и обладают пьезоэлектрическим эффектом.

Несмотря на научный и практический интерес к этим материалам, физические свойства и особенно спектральные свойства. Мало что известно о зонной структуре этих материалов. Нет убедительных данных о положении уровней энергии ионов активаторов  $\text{Eu}^{2+}$  соактиваторов, и ловушек в запрещенной зоне. Не установлен тип ловушек – электронные это ловушки или дырочные. Отсутствие подобной информации затрудняет определение механизма механолюминесценции.

В представленной работе проведены низкотемпературные исследования фото- и механолюминесценции композитов на основе фотополимера и мелкодисперсных порошков люминофоров  $\text{Sr}(\text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+})$ ,  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:(\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}, \text{B})$ , а также суспензии порошка люминофора и различных жидкостей. Показано, что интенсивность и кинетика фотолюминесценции и механолюминесценции в значительной степени определяются положением энергетических уровней ловушек в запрещенной зоне материалов. Существуют мелкие ловушки процесс термоактивации которых определяет длительность фосфоресценции (послесвечения) и глубокие ловушки активацией которых определяется интенсивность и длительность механолюминесценции

Обнаружено свечение суспензии в момент кристаллизации жидкости, которое связывается с возбуждением механолюминесценции микрочастиц люминофора под действием скачка сжимающих механических напряжений возникающих в объёме при фазовом переходе жидкость-кристалл.

На основании полученных результатов обсуждается механизм возбуждения фотолюминесценции и механолюминесценции.

*Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (Грант № 16-29-14003 офи\_м)*

## АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОЙ ТЕХНИКИ

Волков Г.М.

*Московский государственный машиностроительный университет, Москва  
recom@list.ru*

Для создания техники нового поколения необходимы материалы, конструкционные свойства которых многократно превышают существующий уровень. Однако традиционные способы повышения их технических характеристик практически исчерпали себя. Возможный успех технологических проектов по многократному повышению прочности материала блокируется столь же резким снижением его пластичности. Предлагаемый выход из этого технологического тупика основан на реализации в потребительских свойствах машиностроительных материалов нового поколения потенциальных возможностей наноразмерного состояния вещества.

Наиболее массовым продуктом современной нанотехнологии являются нанопорошки, производители которых предпочитают называть их наноматериалами. Однако они являются таковыми только по названию. На самом деле они состоят из дисперсных частиц размером до 100 нм, которые практически никак не связаны между собой. Использовать дисперсные частицы наноразмерного диапазона в качестве конструкционного материала машиностроительного назначения невозможно. Они могут служить только одним из сырьевых компонентов для последующего производства объемного материала, содержащего определенное количество наноразмерного наполнителя и пригодного для изготовления из него деталей машин, приборов и других технических устройств.

Предлагаются теоретические основы и технологические принципы создания машиностроительных материалов с потребительскими свойствами многократно выше существующего уровня. Теория реализована на модельной системе углерод-углерод. Теоретически оценена величина критического диаметра наночастиц углерода и разработана производственная технология консолидации их в объемный материал. Наноразмерный наполнитель формируется одновременно с матрицей в одном и том же химическом реакторе, т.е. технология одностадийна: в реактор поступает сырье, а из реактора выходит готовый продукт – объемный углеродный наноматериал (BCN).

По конструкционным свойствам BCN многократно превосходит углеродные материалы традиционной технологии. По высокотемпературной удельной прочности он превосходит вольфрам, работоспособен в потоке тепловых нейтронов, непроницаем для жидкости и газов, при нормальных температурах инертен практически ко

всем химически активным средам, по электрохимическому потенциалу близок к благородным металлам – золоту и платине, трояк-борезистентен, по антифрикционным свойствам многократно превосходит лучшие марки антифрикционных графитов традиционной технологии. Его уникальные свойства представляют интерес для разработчиков новой техники.

Наличие промышленной технологии позволило реализовать уникальные свойства BCN

как в самых смелых проектах человечества (термоядерный реактор, искусственный клапан сердца), так и в традиционном машиностроении (высокотемпературные торцевые уплотнения агрессивных сред, антифрикционные вкладыши газодинамических подшипников) при создании машиностроительной продукции с техническими характеристиками выше мирового уровня. Не менее результативным может быть применение BCN в конструкции машин и технологического оборудования современной металлургии, электроэнергетики, химии, ракетно-космической техники, атомной энергетики и многих других технологических процессов новой техники.

Рассмотренные работы выполнены на примере модельной системы углерод-углерод. Однако есть основания полагать, что предлагаемые этапы осуществления технологического проекта по созданию моностадийной технологии объемных наноматериалов могут быть реализованы и для получения широкой гаммы наноматериалов системы наполнитель-матрица другого химического состава с не менее уникальными потребительскими свойствами.



## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

### СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКЕ БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА

Бахтеева Н.Д.<sup>1</sup>, Канькин С.В.<sup>2</sup>, Тодорова Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>2</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж

*nbach@imet.ac.ru*

Использование импульсной фотонной обработки (ИФО) открывает возможность создания нанокристаллических композитных и градиентных структур в исходно аморфных сплавах. Изучению закономерностей твердофазных превращений в многокомпонентных аморфных сплавах на алюминиевой основе после ИФО посвящена настоящая работа. В качестве объекта исследования использованы аморфные ленты толщиной 25 мкм и шириной 1,5 мм сплава  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_5\text{Fe}_7\text{La}_3$ , полученные методом спинингования. ИФО с переменными параметрами ( $E=10\ldots 30$  Дж/см<sup>2</sup>,  $\tau=0,5\ldots 1,5$  сек, где  $E$  – доза энергии, поступающей на образец;  $\tau$  – время обработки) реализовали с использованием ксеноновых ламп. Структуру до и после обработки исследовали традиционными методами рентгеноструктурного анализа (РСА), электронной микроскопии (ЭМ) с применением энергодисперсионного рентгеновского микроанализа. Ленты в исходном состоянии имели однородную однофазную аморфную структуру с характерным гало на дифракционных картинах, полученных как методом ЭМ, так и РСА. При кратковременной обработке с энергией  $E=10$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдали начальные этапы однофазной кристаллизации в приповерхностном слое с выделением нанокристаллов алюминия размером  $\approx 6$  нм. Интерметаллиды в структуре не обнаружены, что, вероятно, обусловлено невозможностью реализации диффузионных процессов при кратковременной обработке продолжительностью 0,5 сек. Рентгеновские дифрактограммы остаются неизменными. Заметные изменения на дифракционных картинах обнаружили после ИФО с  $E \geq 15$  Дж/см<sup>2</sup>. Множественные максимумы интенсивности при сохранении гало свидетельствуют о развитии незавершенной многофазной кристаллизации с образованием аморфно-нанокристаллической структуры. При малых дозах энергии излучения  $E=15 \div 20$  Дж/см<sup>2</sup> в лентах формируется градиентная структура. В объеме, примыкающем к поверхности облучения, активно развивается многофазная кристаллизация, объемная доля которой уменьшается с увеличением расстояния от облучаемой поверхности. По сечению лент наблюдается

градиентная структура с переменным фазовым составом и различным размером зерен. Четырехфазное структурное состояние  $[Al + Al_{11}La_3 + Al_9(Fe,Ni)_2 + Al_8(Fe,Ni)_2La]$  со средним размером зерна 120 нм в объеме, примыкающем к поверхности облучения, изменяется на однофазное (Al) с размером кристаллического зерна  $\approx 10$  нм. При увеличении длительности фотонной обработки возрастают энергия, поступающая на образец, и температура его нагрева. После ИФО с  $E=30 \text{ Дж/см}^2$  развивается сквозная многофазная кристаллизация. Наблюдаемая разноразмерность обусловлена различием в количестве и диффузионной подвижности отдельных компонентов сплава, и как следствие, в скорости роста отдельных фазовых составляющих. Фазовый состав сплава представляет собой смесь интерметаллидов  $Al_{11}La_3$ ,  $Al_9(Ni,Fe)_2$ ,  $Al_8(Ni,Fe)_2La$  и небольшого количества кристаллического алюминия. Т.о. в зависимости от параметров фотонной обработки изменяется как фазовый состав, так и морфология выделяющихся фаз. Показано, что при увеличении энергии  $E$ , падающей на образец, его микротвердость, нанотвердость, модуль  $E$  и доля упругости изменяются немонотонно. Максимальная нанотвердость (8,3 ГПа) при минимальном модуле Юнга ( $E=100$  ГПа) и доле упругости 52 % получены после ИФО с  $E=20 \text{ Дж/см}^2$ , в результате которой в аморфном сплаве сформирована аморфнонанокристаллическая структура с размером зерен порядка 10 нм и высокой объемной долей интерметаллидных фаз. Полученные результаты свидетельствуют о высокой технологичности и эффективности ИФО как способа воздействия на аморфные сплавы с целью получения регламентированных структур с заданными свойствами.

## СТОЛБЧАТЫЕ КРИСТАЛЛЫ В АКТИВНЫХ КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ

Гацаев З.Ш., Дадашев Р.Х., Межидов В.Х.

*Грозненский государственный нефтяной технический университет  
им. М.Д. Миллионщикова, Грозный  
[nizkp@mail.ru](mailto:nizkp@mail.ru)*

В литературе показано, что в расплавах при высоких переохлаждениях возможен бездиффузионный фазовый переход, если скорость диффузии атомов ниже величины скорости перемещения границы твердой и жидкой фаз. При этом образовавшаяся твердая фаза имеет химический состав такой же, что и исходный переохлажденный расплав.

Целью данной работы являлось получение высокого пересыщения и бездиффузионного фазового перехода для активных коллоидных суспензии бентонита. Подготовленный образец представлял собой коллоидную

суспензию бентонита размерами частиц 120 нм, а дисперсионной средой служил водный раствор NaCl известной концентрации. Образец суспензии помещали в камеру с регулируемыми значениями температуры, давления и влажности. Процесс испарения воды из суспензии сопровождался повышением вязкости коллоида, и пересыщения ввиду сродства между бентонитом и наиболее эффективными обменными катионами натрия. При медленном испарении воды нарушается ионное равновесие между дисперсной средой и наночастицами бентонита, оно восстанавливается переходом части катионов натрия в межпакетную область для компенсации отрицательного заряда тетраэдрического слоя. Завершающая стадия испарения воды характеризуется формированием геля в объёме и образованием корки из частиц бентонита на поверхности. Испарение воды способствует росту концентрации наночастиц и обменных катионов, а также дальнейшему набуханию. Перечисленные обстоятельства затрудняют процесс образования центров кристаллизации, и тем самым создают условия для достижения высокого пересыщения коллоида по соли NaCl. Поэтому в процессе испарения воды происходит выброс (рис. а) или быстрый выходом набухшего коллоида (рис. б, в) с последующим бездиффузионным образованием различных столбчатых кристаллов.

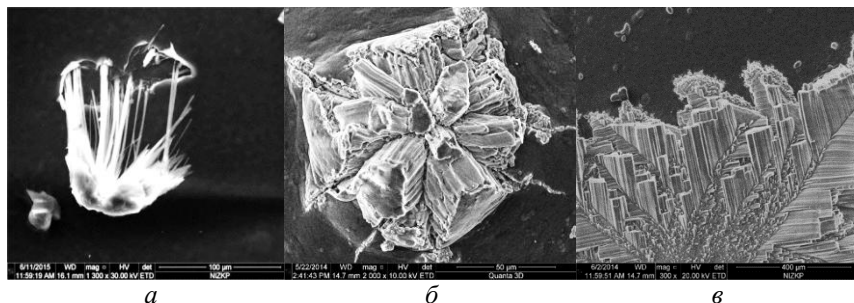


Рис. Столбчатые кристаллы

На это указывает твердая фаза (рис. а), которая образовалась при выбросе с поверхности образца набухшего коллоида. Она повисла над поверхностью образца и поддерживается твердыми полосками, которые сформировались за время выброса коллоида в атмосферу. На бездиффузионный фазовый переход также указывает и примерно одинаковый химический состав столбчатых кристаллов данного выброса коллоида, который определяли энергодисперсионным спектрометром от EDAX. При бездиффузионном фазовом переходе кристаллы имеют такой же химический состав, что и пересыщенный раствор в коллоидной системе.

## НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ РАДИО И РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ

Марценюк А.В.<sup>1</sup>, Гульбин В.Н.<sup>1</sup>, Колпаков Н.С.<sup>1</sup>, Чердынцев В.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>АО «Инженерно-маркетинговый центр «Концерн «Вега», Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСЦ», Москва

vngulbin@mail.ru

### *Аннотация.*

Разработаны и исследованы нанокomпозиты для радио и радиационной защиты, наполненные поглотителями нейтронного (борсодержащие материалы), гамма (вольфрамсодержащие материалы) и электромагнитного (углеродные материалы) излучений с металлической (алюминиевые сплавы) и полимерной (сверхвысокомолекулярный полиэтилен) матрицами. Результаты физико-механических и радиационных испытаний исследованных нанокomпозитов показали, что они обеспечивают снижение ионизирующих дозовых нагрузок на электронные компоненты путем ослабления гамма-излучения, возникающего при взаимодействии электронов и протонов с материалом радиационной защиты РЭА в аэрокосмических аппаратах, в том числе работающих в негерметизированном отсеке.

На околоземных орбитах радиоэлектронная аппаратура (РЭА) космических аппаратов (КА) подвергается воздействию электромагнитных и ионизирующих излучений, состоящих из потока первичных заряженных частиц (электроны, протоны и ТЗЧ), и вторичных излучений (нейтроны и гамма лучи) — продуктов ядерных превращений, связанных с первичными частицами. При этом КА испытывают механические, температурные, электромагнитные, радио- и радиационные нагрузки и должны быть изготовлены из материалов, способных выдержать дозовые нагрузки, защитить от их воздействия аппаратуру и экипаж. Для повышения срока жизнедеятельности КА создают энергетические установки на ядерном топливе, что повышает риск радиационного облучения. В используемых в настоящее время радио- и радиационно-защитных материалах эффективность защиты сопровождается сравнительно большим весом изделий и значительной толщиной, что приводит к снижению эксплуатационных характеристик.

Наибольший практический интерес для радиационной защиты от ионизирующих излучений космической РЭА представляют алюмоматричные нанокomпозиты 5 составов:  $AMr6+BN+W$ ,  $B95+BN+W$ ,  $AMr6+B_4C+W$ ,  $B95+B_4C+W$ ,  $AMr6+W_2B_5$  и полимерные композиты 3 составов:  $B_4C+W+CBMPЭ$ ,  $BN+W+CBMPЭ$  и  $W_2B_5+CBMPЭ$ . Для получения комбинированных радиационно- и радио- защитных нанокomпозитов использовали в качестве матрицы сверхвысокомолекулярный полиэтилен (CBMPЭ), обладающий

высокими ударной прочностью и износоустойчивостью, высокими химической стойкостью и морозостойкостью. Для ослабления потока  $\gamma$ -излучения выбрали нановольфрам. С целью защиты от быстрых нейтронов использовали химические элементы с малым атомным весом, замедляющие их до тепловых энергий (водород в СВМПЭ), и борсодержащие материалы, обладающие большим сечением захвата тепловых нейтронов (карбид бора и др.). В качестве поглотителя ЭМИ использовали углеродные материалы, способные поглощать СВЧ-излучение. Компоненты нанокompозитов диспергировали в планетарной мельнице с последующим термопрессованием под различным давлением.

Полученные объемные образцы нанокompозитов с различной концентрацией компонентов подвергали воздействию электромагнитного излучения (ЭМИ) с частотой  $\sim 4$  ГГц, при этом величина ослабления ЭМИ достигала 37 дБ. Образцы из нанокompозитов облучали  $\gamma$ -излучением с диапазоном энергий от 121 КэВ до 1,4 МэВ и нейтронным излучением с энергией до 0,6 эВ при  $J_{\text{нейтр.}} = 3,1 \div 4,0 \times 10^{12}$  1/стер·к.

### **НАНОКОМПОЗИТЫ Sn/por-Si ИЗ ТОНКИХ СЛОЕВ ОЛОВА НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ, СФОРМИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ**

Леньшин А.С.<sup>1</sup>, Кашкаров В.М.<sup>1</sup>, Середин П.В., Бельтюков А.Н.<sup>2</sup>,  
Гильмутдинов Ф.З.<sup>2</sup>, Домашевская Э.П.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж, lenshinas@mail.ru

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

Создание газочувствительных композитных материалов с высокой чувствительностью и селективностью, в том числе на основе олова, совмещенное с традиционной кремниевой технологией, представляет интерес для многих применений, включая неинвазивную медицинскую экспресс диагностику. Исследование методами SEM (scanning electron microscopy) и XPS (X-ray electron spectroscopy) образцов пористого кремния с осажденными магнетронным распылением тонкими слоями олова различной толщины 20 нм и 50 нм показало, что сформированные нанокompозиты Sn/por-Si различаются между собой соотношением основных фаз: диоксида олова, субоксида /монооксида олова и металлического олова, и существенно отличаются от соотношения этих же фаз в поверхностных слоях металлической фольги олова в сторону преобладания оксидных и субоксидных фаз олова в нанокompозитах.

Данные микроскопии образцов с нанесенными пленками Sn/por-Si, указывают на образование полупрозрачного покрывающего слоя как на поверхности por-Si, так и в более глубоких слоях. Поэтому когда толщина

покрывающего слоя тонкой пленки олова сопоставима с глубиной анализа используемой методики порядка нескольких нанометров, на XPS Sn  $3d_{3/2,5/2}$  спектрах после 3-х минутного ионного травления образцов проявляется наряду с покрывающим диоксид/субоксидным слоем, нанокристаллическое металлическое олово с минимальной энергией связи остоного уровня Sn  $3d_{5/2}$ . Наличие нанокристаллов олова в более тонком композитном слое подтверждено наблюдением уровня поверхностных плазмонов при 507.7эВ после 3-х минутного ионного травления (Рис.1с) и отсутствием объемных плазмонов, появляющихся в более толстом нанокompозите и в металлической фольге Sn после удаления оксидных слоев ионным травлением (Рис.1а).

Осаждение нанослоев олова не приводит к значительному изменению фазового состава подложки пористого кремния por-Si, состоящего, по данным XPS, преимущественно из диоксида кремния, с небольшой добавкой элементарного кремния и промежуточного субоксида кремния.

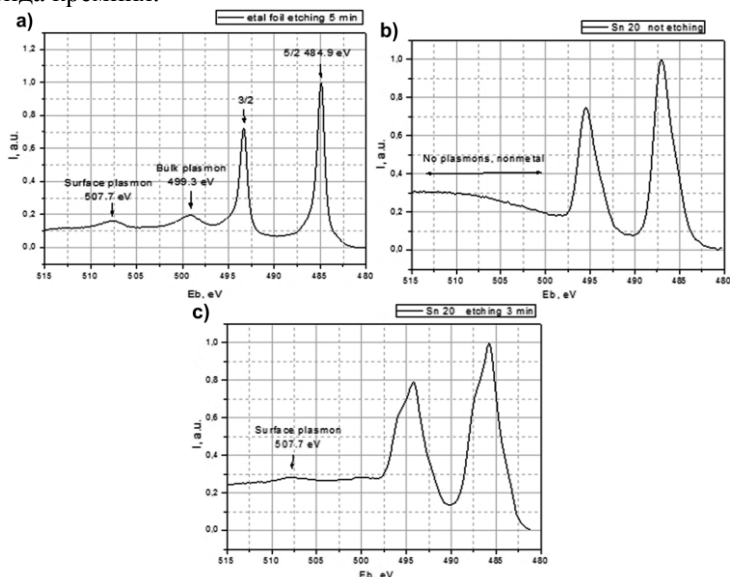


Рис. 1. XPS Sn  $3d_{3/2,5/2}$  спектры фольги металлического олова после 3-х минутного ионного травления (1а), нанокompозита Sn(20nm)/por-Si (1б) и нанокompозита Sn(20nm)/por-Si после 3-х минутного ионного травления (1с).

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках госзадания ВУЗам в сфере научной деятельности 2016 годы. Проект № 757. Задание № 3.1868.2014/К на 2014-2016*

**ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИ-АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО  
МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ  
РАСПЛАВЛЕННОГО АЛЮМИНИЯ С НАНООКСИДАМИ  
МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ  
ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ**

Елшина Л.А., Квашничев А.Г.

*Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург  
Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Екатеринбург*

При химическом взаимодействии солевого расплава, содержащего оксиды металлов, с расплавленным алюминием в атмосфере воздуха при температурах 973-1073 К синтезирован металлический композитный материал системы  $Al-\alpha-Al_2O_3$  с равномерно распределенными по объему металла нано- и микровключениями оксида алюминия, зависящими от размерности оксида-прекурсора. Реакция носит автокаталитический характер. Содержание нано- и микрокорунда в алюминиевой матрице контролируется размером частиц оксидного прекурсора, временем взаимодействия, а также температурой процесса. Полученные таким образом композитные материалы обладают характерным металлическим блеском и высокой тепло- и электропроводностью.

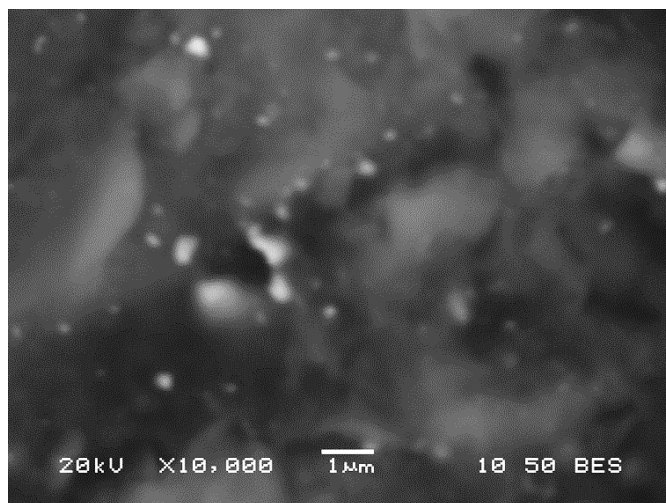


Рис.1. Изображение во обратно отраженных электронах поперечного шлифа нанокompозита  $Al-Al_2O_3$

Синтез композитов системы  $Al-Al_2O_3$  с улучшенной структурой и физическими свойствами проходит при довольно низких температурах,



при этом оксид алюминия полностью смачивается жидким алюминием. Микротвердость нанокomпозиционного материала в 1.5 -1.9 раза выше, чем у исходного алюминия. Теплопроводность композита алюминий-оксид алюминия в концентрации до 5 мас.% практически не снижается по сравнению с теплопроводностью исходного алюминия.

Синтезированный методом “in situ” металломатричный композиционный материал обладает уникальным сочетанием ряда характеристик: одновременное повышение твердости и прочности при небольшом увеличении температуры плавления (до 668°C) и высокой электро- и теплопроводности, что позволяет рекомендовать его как перспективный материал для широкого круга электротехнических применений, а также в качестве конструкционного материала для авиакосмической промышленности.

### **ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФУЛЛЕРЕН $C_{60}$ , ИХ ФРАГМЕНТЫ И НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

Заводинский В.Г.<sup>1</sup>, Кузьменко А.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск, vzavod@mail.ru*

<sup>2</sup>*Юго-Западный государственный университет, Курск, apk3527@mail.ru*

Известно, что в основе механизма поглощения электромагнитного излучения лежит возбуждение вихревых токов в проводнике и его рассеяние в диэлектрике. Особый интерес, в этой связи, представляют композиты, содержащие материалы с существенно разной проводимостью, типичным примером которых может служить шунгит, как классический природный композит, основу которого составляют фуллереноподобный углерод и диоксид кремния. Методами СЭМ (сканирующая электронная микроскопия), КРС (комбинационное рассеяние света), МУРР (малоугловое рентгеновское рассеяние) изучены наноструктуры и СВЧ-поглощение (до 40 ГГц) образцов как исходного шунгита, так и со вскрытыми интенсивной щелочной или кислотной обработкой кремниевыми каркасами. По данным микроспектрального рамановского рассеяния установлено наличие в них наноуглеродных образований, в частности, из фуллеренов  $C_{60}$ , а также других углеродных структур с  $sp^2$  – гибридизацией. Полученное гиперспектральное распределение спектра КРС на линии  $C_{60}$  – 450 и 190  $cm^{-1}$  соответствует их изотропному распределению по поверхности, с содержанием до 2 %. Рост микроволнового поглощения в диапазоне 12.6 – 40 ГГц от 9.5 до 44.5 Дб объяснен как увеличением диэлектрических потерь, так и рассеиванием энергии поля на углеродных структурах и кремниевом каркасе. Таким



образом, комплексное использование в качестве СВЧ-поглотителей наноуглеродных структур (в частности, фуллеренов) и диэлектрических прослоек (например, из диоксида кремния), указывает на перспективность разработок нанокompозитных поглотителей СВЧ диапазона.

Проведен численный анализ влияния изменений электронной структуры таких композитов с учетом того, что свободные фуллерены не являются проводниками и характеризуются шириной запрещенной зоны 1.6-1.8 эВ. В то же время, представленные опытные данные по изучению фуллеренов в составе модифицированного природного шунгита указывают на большое разнообразие их структуры, когда не исключено возникновение электронных структур близких к металлическим. В этой связи нами изучено взаимодействие искаженных фуллеренов с диэлектрическим окружением на примере электронных структур фуллерена и его фрагментов ( $C_{50}$ ,  $C_{40}$ ,  $C_{30}$ ,  $C_{20}$  и  $C_{10}$ ), контактирующих с наночастицами диоксида кремния. В качестве метода изучения использована теория функционала плотности. Показано, что свободные фрагменты фуллерена, благодаря сильной релаксации волновых функций углеродных атомов, имеют, как правило, энергетическую щель между заполненными и незаполненными состояниями, сравнимую со щелью, характерную для  $C_{60}$ , а иногда и превышающую ее в виде соответствующего ряда значений: 1.69, 1.95, 0.77, 1.42, 2.47, 1.09 эВ (для сравнения у  $Si_6O_{12}$  – 2.07 эВ. Однако при взаимодействии их с частицами диоксида кремния энергетическая щель может существенно уменьшаться, т.е. электронная структура уподобляется электронной структуре проводников. Как показали расчеты такие комплексы как  $Si_6O_{12}C_{60}$ ,  $Si_6O_{12}C_{50}$ ,  $Si_6O_{12}C_{40}$ ,  $Si_6O_{12}C_{30}$ ,  $Si_6O_{12}C_{20}$ ,  $Si_6O_{12}C_{10}$  могут проявлять себя как в области эффективного поглощения, так и диссипации электромагнитного излучения, что подтверждается существенным изменением ширины запрещенной зоны: 1.65, 0.30, 1.03, 0.12, 0.15, 0.22 эВ, что согласуется с представленными результатами по СВЧ поглощению.

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{La}_5$

Канныкин С.В.<sup>1</sup>, Ильинова Т.Н.<sup>1</sup>, Баикин А.С.<sup>2</sup>, Дайюб Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. Байкова РАН, Москва  
svkannykin@gmail.com

Цель работы – установление закономерностей кристаллизации при активации процесса фотонной обработкой и деформации аморфного сплава  $\text{Al}_{85}\text{Ni}_{10}\text{La}_5$  в процессе наноиндентирования и одноосного растяжения.

Исходные образцы были получены методом закалки из жидкого состояния в виде лент и имели аморфную структуру. Кристаллизацию образцов проводили посредством фотонной обработки (ФО) излучением импульсных ксеноновых ламп ( $\lambda=0.2\text{-}1.2$  мкм) при дозе поступающего на образец излучения  $D=5\text{-}25$  Дж/см<sup>2</sup> (время обработки 0.25-1.25 с). Наноиндентирование проводили на приборе NanoHardnessTester фирмы CSM Instruments. Твердость по Мейру и модуль Юнга определяли по методу Оливера и Фарра. Предел прочности образцов и долю пластической деформации определяли на разрывной машине INSTRON 3382. Фазовый состав и структуру исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на приборе ARL X'TRA. Параметры решетки, размер ОКР и долю кристаллических фаз уточняли по методу Ритвелда с использованием программы Jana 2006.

Начало кристаллизации сплава происходит по эвтектическому механизму при  $D=15$  Дж/см<sup>2</sup> с образования нанокристаллических фаз  $\text{Al}_3\text{Ni}$ , твёрдого раствора на основе Al и фазы  $\text{La}_3\text{Al}_{11}$ . Увеличение дозы поступающего на образец излучения не приводит к образованию новых фаз, а повышает степень кристалличности и средний размер ОКР за счет уменьшения доли аморфной фазы. Завершение процесса кристаллизации происходит при  $D=25$  Дж/см<sup>2</sup>, параметры решетки, массовая доля, размер ОКР и микронапряжения образующихся кристаллических фаз приведены в таблице.

Установлено, что деформация образцов при наноиндентировании носит упруго-пластический характер. С увеличением  $D$  происходит немонотонное увеличение твердости по Мейру, которая для исходного образца составляла 4,6 ГПа при  $E=88$  ГПа. Максимальное значение твердости достигалось при  $D=15$  Дж/см<sup>2</sup> ( $H=7,8\pm 0,5$  ГПа и  $E=114\pm 5$  ГПа). Испытания на одноосное растяжение продемонстрировали квазиупругий характер деформации исходного АС. Предел прочности на растяжение составил 450 МПа, при 0,9% деформации. Петля механического гистерезиса при циклическом нагружении свидетельствует об остаточной

пластической деформации образца, которая при деформации 0,6 % составляла 0,04%.

| Фаза                             | Параметры решетки                                       | Массовая доля, % | Размер ОКР, нм | $\epsilon$ , % |
|----------------------------------|---------------------------------------------------------|------------------|----------------|----------------|
| Al <sub>3</sub> Ni               | a=6.6076±0.0006<br>b=7.3550±0.0006<br>c=4.8139±0.0004   | 41               | 42             | 5              |
| La <sub>3</sub> Al <sub>11</sub> | a=4.4285±0.0003<br>b=10.1256±0.0008<br>c=13.1399±0.0010 | 32               | 38             | 16             |
| Al                               | a=4.0513±0.0003                                         | 27               | 35             | 23             |

При отсутствии выраженной пластичности на диаграмме она может отражать микропластичность, связанную с относительным проскальзыванием кластеров-зародышей кристаллических фаз, предсказанных диаграммой состояния данной системы.

## ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ РЕЕНИЯ

Кузнецов М.А., Ревина А.А., Павлов Ю.С., Чекмарев А.М.

*Институт физической химии и электрохимии имени А.Н.Фrumкина РАН, Москва  
Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, Москва  
mikhail.kuznetsov@gmail.com*

В настоящее время внимание исследователей сконцентрировано на изучении свойств наночастиц (НЧ) металлов в коллоидном состоянии. В Институте физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН работы по изучению НЧ металлов, синтезированных в обратных мицеллах (ОМ) были начаты в 2003 году [1-3]. Один из перспективных методов стабилизации и целенаправленного регулирования размеров наночастиц в процессе синтеза связан с получением наночастиц в обратно-мицеллярных системах (ОМС). Мицеллу в данном случае можно рассматривать как микрореактор [2]. Использование ОМ в качестве микрореакторов для формирования НЧ металлов позволило разработать метод радиационно-химического (РХ) синтеза стабильных наноагрегатов и получение на их основе композитных материалов с наноразмерной структурой (Ревина А.А. 1997) и уникальными свойствами – оптическими, каталитическими, магнитными, антикоррозионными [4].

В работе для восстановления ионов металла применяется ионизирующее излучение. В процессе РХ синтеза, НЧ металлов

образуются при восстановлении ионов металлов гидратированными электронами,  $e^{-aq}$  или другими восстановительными частицами, генерированными при воздействии ионизирующего излучения в деаэрированных водно-органических ОМ растворах -  $Me^{n+}/H_2O/ПАВ/изооктан$ . В работе использован ускоритель электронов УЭЛВ-10-10-Т-1, позволяющий генерировать высокоэнергетические потоки электронов микро-нано-пикосекундной длительности с энергией 7-10 МэВ для РХ восстановления ионов металлов и последующего формирования НЧ. Мощность дозы облучения 3 кГр/с, доза составляет от 10 до 30 кГр. Предварительно ОМ рения прошли процес деаэрации в специальных герметичных ампулах в течение определенного времени, после чего в герметичном состоянии подверглись облучению. Далее спектрофотометрически и методом АСМ-микроскопии подтвердилось образование НЧ.

Далее методами оптической спектрофотометрии, атомно-силовой микроскопии было подтверждено образование НЧ рения, исследовано их формирование и свойства в зависимости от мощности дозы и дозы облучения, концентрации и времени хранения образцов. Обнаружено влияние величины дозы облучения на свойства НЧ рения.

### Литература

1. Докучаев А.Г., Мясоедова Т.Г., Ревина А.А. Изучение влияния различных факторов на образование агрегатов Ag в обратных мицеллах под воздействием  $\gamma$ -излучения. ХВЭ. 1997. Т. 31. № 5. С. 353.
2. Egorova E.M., Revina A.A. Synthesis of metallic nanoparticles in reverse micelles in the presence of quercetin // Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. V. 168. P. 87.
3. Ревина А.А., Кузнецов М.А., Чекмарев А.М. Физико-химические свойства наночастиц рения, полученных в обратных мицеллах // Доклады Академии Наук. Химия. Москва. 2013. Том 450. № 1. С. 1-4.
4. А.А. Ревина. Патент РФ № 2322327. Бюл. № 11. 20.04.2008.

### **АНОМАЛИИ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ, ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ**

Нечаев Ю.С., Филиппова В.П., Шурыгина Н.А., Сундеев Р.В., Томчук А.А.

*ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, Москва*

*Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва  
yuri1939@inbox.ru*

Работа посвящена определению и систематизации, в свете современных данных трехмерной атомно-зондовой томографии (ТАЗТ) и

полевой ионной микроскопии (ПИМ), термодинамических и структурных характеристик фазоподобных наносегрегаций на дислокациях и границах зерен и фаз в металлических материалах, раскрытию атомных механизмов и развитию термодинамических теорий влияния наносегрегаций на физические свойства и диффузионные процессы. Работа направлена на дальнейшее развитие физики дефектов решетки и фундаментальных основ для технологий наноструктурирования и разработок новых конструкционных материалов и покрытий, в частности, для «конструирования» оптимальных межзеренных и межфазных нанообластей.

«Открытые вопросы»: 1) Изучение двух состояний бора (отдельные атомы бора и ковалентные комплексы типа «молекул»  $\text{Fe}_3\text{B}$ ) в решетке  $\text{FeAl}$ , а также особенностей наносегрегаций бора на дислокациях, дефектах упаковки и антифазовых границах в  $\text{FeAl}$ . Развитие термодинамической теории (ТТ) наблюдаемых аномалий, не отвечающих классической модели «атмосфер» Коттрелла. 2) Изучение боридоподобных наносегрегаций на межфазных границах в трубных сталях X120. Развитие ТТ боридизации межфазных границ в материале. 3) Изучение (эксперимент и ТТ) возможности образования ковалентных комплексов («молекул») из атомов железа, углерода и октаэдрических вакансий (междоузлий) в решетках аустенита, феррита и мартенсита. 4) Изучение карбидоподобных наносегрегаций на дислокациях и границах зерен в сталях, в частности, в околошовной зоне при сварке магистральных труб. Анализ и интерпретация современных данных ТАЭТ. Развитие ТТ карбидизации дислокаций, описывающей наблюдаемые аномалии, не отвечающие классической модели «атмосфер» Коттрелла, а также влияние таких наносегрегаций на аномальное замедление диффузии углерода в материале, в частности, на процессы деформационного старения при формовке нефтегазопроводных труб. 5) Изучение «дислокационного» растворения цементита в деформированных мартенситных и перлитных сталях. Анализ и интерпретация современных данных ТАЭТ и ПИМ. Развитие ТТ растворения цементита вследствие протекания диффузионного процесса карбидизации «новых» дислокаций, образующихся при деформации материала в мартенситной или ферритной фазе, описывающей наблюдаемые аномалии растворимости и диффузии углерода в материале, в частности, фрагментацию крупных выделений цементита при получении изделий методами штамповки. 6) Изучение карбогидридоподобных наносегрегаций на дислокациях и границах зерен фаз в сталях, в частности, роль в водородном растрескивании листов трубной стали. 7) Изучение интерметаллидоподобных наносегрегаций

железа и вакансий на дислокациях и границах зерен в алюминии и их влияния на диффузионные процессы. Развитие ТТ наблюдаемых аномальных эффектов. 8) Изучение оксидоподобных наносегрегаций на субграницах (дислокациях) и границах зерен в деформированном молибдене и их влияния на диффузионные процессы (в т.ч. на формирование так называемой зоны затрудненной рекристаллизации) и механические свойства материала. Развитие ТТ оксидизации границ зерен в молибдене и наноструктурированных сплавах Nb-Al и др., являющейся дальнейшим развитием теории Вагнера-Лившица-Слезова внутреннего окисления металлических материалов. 9) ТТ наноразмерного эффекта в отношении структуры (в т.ч. структурных вакансий) и физических свойств металлических наноматериалов. 10) ТТ периодического образования жидкоподобного состояния границ зерен в деформируемых металлических материалах и наноматериалах.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках проекта № 16-08-00599.*

## **О ЖИДКОМ И АМОРФНОМ СОСТОЯНИЯХ В НАНО- И МИКРОБЛАСТЯХ В МЕТАЛЛАХ ПРИ И ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ**

Нечаев Ю.С.

*ЦНИИчермет им. И.П. Бардина, Москва*

*Институт металловедения и физики металлов им. Г.В. Курдюмова, Москва  
yuri1939@inbox.ru*

В свете известной дискуссии между Я.И. Френкелем и Л.Д. Ландау об атомных механизмах перехода от дальнего к ближнему порядку в кристаллических материалах, современных данных трехмерной атомно-зондовой томографии и полевой ионной микроскопии и ряда других результатов рассматриваются некоторые физические аспекты структурно-фазовых изменений так называемых «неравновесных» границ зерен, образующихся при наноструктурировании металлических материалов посредством интенсивного «мегапластического» деформирования (ИМД), а также при сверхпластичном деформировании.

При помощи термодинамического анализа (опосредованный эксперимент) ряда наиболее цитируемых экспериментальных данных проведено изучение периодического («трехуровневого») изменения состояния границах зерен при сверхпластичном деформировании (Zn-Al и других сплавов) от «равновесного» состояния (I) с пренебрежимо низкой плотностью «захваченных» решеточных дислокаций к первому предельному «неравновесному» состоянию (II) с предельно высокой

плотностью «захваченных» решеточных дислокаций, энергия которых близка к энергии плавления материала (диссипативный переход  $I \rightarrow II$  (преобладающий прямой и существенный обратный процессы)), с последующим переходом к второму предельному «неравновесному» жидкоподобному состоянию ( $III$ ) (фазовый переход первого рода  $II \rightarrow III$ , типа плавления (прямой процесс)) и возвращению к исходному «равновесному» состоянию  $I$  (фазовый переход первого рода  $III \rightarrow I$ , типа кристаллизации (прямой процесс)).

Такая модель соответствует одновременно как положениям теории Л.Д. Ландау о невозможности непрерывного перехода от дальнего к ближнему порядку в кристалле, так и положениям теории Я.И. Френкеля о возможности плавления (или аморфизации) кристалла при низкой температуре посредством введения определенного количества решеточных дефектов.

Следует подчеркнуть, что для одновременного выполнения фундаментальных положений двух этих теорий необходимо рассматривать два предельных «неравновесных» состояния границ зерен, а не одно предельное «неравновесное» («высокоэнергетическое») состояние, как делают многие исследователи.

Кинетика данных переходов, очевидно, связана с проявлением различных аккомодационных процессов (механизмов), с ограниченной интенсивностью (потенциальной способностью или производительностью) аккомодации межзеренной структуры при «захвате» и/или «поглощении» границами зерен решеточных дислокаций и вакансий. Это, в частности, может привести к часто наблюдаемой «зубчатости» (или «волнистости») границ, отвечающей экстенсивному пути «самоорганизации» структуры при деформировании материала.

Показана возможность «закалки» жидкоподобного состояния границ зерен в материале и проявления последующего влияния (в течение определенного времени) на свойства материала.

Рассматриваются условия перехода к аморфному состоянию границ зерен в материале.

Модель позволяет количественно интерпретировать известные экспериментальные данные о высоких локальных напряжениях в областях границ зерен (из-за фазовых переходов), об аномальном бимодальном («нано-микро») распределении зерен по размерам и об аномалиях диффузии и межзеренного растрескивания в металлических материалах, подвергнутых ИМД.

Модель позволяет также интерпретировать известные экспериментальные данные о структуре и механических и физических свойствах ряда аморфных сплавов типа металл - металлоид,

подвергнутых ИМД, и показывает возможность образования в таких сплавах жидкоподобных или аморфных микрообластей (в аномально широких полосах скольжения) и последующей «нанокристаллизации» этих областей. *Проект РФФИ 17-08-00515.*

## СВЕТОПОГЛОЩЕНИЕ ФРАКТАЛЬНО УПОРЯДОЧНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Колмаков А.Г., Опарина И.Б.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

Для синтеза композиционного материала в качестве матрицы использовался полиметилметакрилат (ПММА), полученный путем полимеризации жидкого мономера. Наполнителем служил порошок двуокиси циркония  $ZrO_2$  стабилизированный церием.

В ходе полимеризации ПММА с  $ZrO_2$  проходили нелинейные процессы самоорганизации, которые привели к появлению сложной неупорядоченной фрактальной структуры частиц в матрице ПММА. Частицы  $ZrO_2$  упорядоченным образом выстроены в трехмерные кластерообразные фрактальные структуры в виде дендритов. Размер таких фрактальных образований в среднем составляет 500 мкм. Измеренные значения фрактальной размерности трехмерных кластерообразных дендритоподобных структур, образуемых частицами  $ZrO_2$ , находятся в интервале  $D=1,69-1,74$ .

Полимерные светопропускающие материалы могут иметь различный характер светопропускания. Поглощение оптически прозрачной матрицы ПММА без наполнителя обладает высокой степенью светопропускания. Материал обладает определенным минимальным значением показателя преломления – чуть больше единицы, а светопрозрачность не менее 91%.

С увеличением количества  $ZrO_2$  уменьшается толщина слоя, который целиком поглощает лазерное излучение.

При взаимодействии композита ПММА с  $ZrO_2$  с лазерным излучением наблюдались:

- прямое отражение – отражение от границы двух оптических фаз;
- поглощение – ослабление света в объеме материала;
- люминесценция – спонтанное переизлучение на другой длине волны;
- прямое/обратное рассеяние – рассеяние соответственно в пределах  $0..90^\circ/90..180^\circ$  от вектора начального оптического излучения;



• коллимированное пропускание – оптическое излучение, прошедшее через оптический материал, не изменив направление распространения.

Для оценки ослабления пучка света при распространении его в поглощающей среде использовался закон Бугера- Ламберта- Бера. Показатель поглощения характеризует свойства вещества и зависит от длины волны поглощаемого света.

$$I(l) = I_0 e^{k_\alpha l},$$

где  $I_0$  - интенсивность входящего пучка,  $l$ - толщина слоя вещества, через которое проходит свет,  $k_\alpha$  - показатель поглощения.

Оптическое поглощение характеризуется поглощением света наночастицами, которое является следствием фундаментального электронного поглощения, связанное с коллективным влиянием наночастиц и обусловленное, так называемым кооперативным эффектом. Вследствие когерентности рассеянного и облучающего нанокомпозит света на наночастицах, происходят локальные интерференционные картины, изменяющие интенсивность распределения света в объеме нанокомпозита. Нанообъекты в композите распределены случайным образом, по этой причине данный эффект носит сугубо статистический характер, зависящий от концентрации наночастиц.

Кластеры наночастиц носят нестабильный характер, для которых плазменный резонанс представляет собой набор различных мод колебаний, то есть имеет достаточно сложную структуру. В этом случае говорят о расщеплении плазменного резонанса, которое может происходить в силу двух причин. Первая причина связана с несферичностью кластеров, что приводит к различным частотам колебаний в зависимости от ориентации кластера и что более справедливо для кластеров с незамкнутыми оболочками. Вторая причина – квантово-механическая, заключается во взаимодействии коллективного уровня возбуждения с одночастичными дискретными уровнями энергии.

## МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА ПОСЛЕ МПД И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

Пермякова И.Е.<sup>1</sup>, Глезер А.М.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>ЦНИИЧермет им. И.П. Бардина, Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСус», Москва

inga\_perm@mail.ru, a.glezer@mail.ru

В настоящее время, благодаря уникальному комплексу физико-механических свойств, недоступных для металлов с кристаллическим строением, аморфные сплавы (АС) и аморфно-нанокристаллические композиты (АНК) привлекают внимание исследователей. Существуют определенные условия, при которых кристаллизация аморфного состояния в процессе контролируемого отжига, мегапластической деформации (МПД) и лазерной обработки будет осуществляться путем образования в аморфной матрице нанокристаллов в течение заданных температурно-временных интервалов и технологических параметров внешних воздействий, что приводит по существу к образованию естественных АНК. Актуальными и практически неизученными остаются вопросы, связанные с механизмами пластической деформации и разрушения широкого спектра аморфных и аморфно-нанокристаллических материалов, а также с закономерностями формирования их механических свойств.

На первом этапе работы: а) установлены структурные особенности выделения кристаллических фаз при МПД в АС Co-Fe-Cr-Si-B в зависимости величины деформации; б) рассмотрена морфология полос сдвига, формирующихся на начальных стадиях деформации АС, и проведен анализ природы образования нанокристаллов в полосах сдвига; в) выявлена взаимосвязь между структурой и механическими свойствами сплава системы Co-Fe-Cr-Si-B при переходе из аморфного в нанокристаллическое состояние в процессе МПД; г) оптимизированы режимы деформационной обработки для повышения прочности и пластичности исследуемых сплавов на основе кобальта; д) созданы искусственные АНК путем совместного кручения под давлением в камере Бриджмена чередующихся слоев из лент АС (Fe-Cr-B и Fe-Ni-B), при варьировании числа оборотов подвижной наковальни; е) изучены особенности деформационной структуры и механического поведения полученных искусственных АНК.

На втором этапе работы: а) оптимизированы режимы лазерного облучения (диапазон мощности излучения, плотность энергии, частота импульсов, длительности, масштабов воздействия) с целью создания естественных АНК при обработке лазером поверхности АС на основе

железа и кобальта; б) установлены структурные и композиционные изменения в зонах воздействия лазерного излучения АС; в) проанализированы изменения механических характеристик (пластичности, твердости, трещиностойкости) исследуемых сплавов в модифицированных областях воздействия лазерного облучения методом микроиндентирования.

На третьем этапе работы: а) проведен сравнительный анализ особенностей кристаллизации АС (механизмов, кинетики, морфологии роста кристаллов) при модифицировании состава, контролируемом нагреве, МПД и лазерном воздействии; б) сформулированы общие закономерности и индивидуальные различия механического поведения квазиаморфных сплавов и АНК на основе Fe и Co в зависимости от способа внешних воздействий, химического состава, соотношения аморфных и кристаллических фаз, а также других структурных параметров изученных материалов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 14-02-00075 «А»).*

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ**

Русинов П.О., Бледнова Ж.М.

*Кубанский государственный технологический университет, Краснодар  
ruspiter5@mail.ru*

В связи с расширением технологических возможностей производства в последние годы в качестве нового резерва повышения функциональной надежности изделий все чаще рассматриваются многокомпонентные и многослойные структуры, в т.ч. слоистые покрытия. Известно, что широким спектром функциональных возможностей обладают интеллектуальные материалы с эффектом памяти формы (ЭПФ). Их использование при формировании слоистых композиционных поверхностных слоев может быть весьма продуктивным, что обеспечит комплекс широко востребованных свойств: сверхупругость или сверхэластичность, износо- и коррозионностойкость, повышенная демпфирующая способность, долговечность, трещиностойкость, адаптивность.

Целью настоящей работы является исследование структурных закономерностей многослойного композита «сталь – материал с эффектом памяти формы (ЭПФ) – износостойкий слой» (TiNiTa – WC-Mo-Co) высокоскоростным газопламенным напылением механически активированного порошка в защитной атмосфере.

Напыление многослойного композита «сталь – материал с эффектом памяти формы (ЭПФ) – износостойкий слой» (TiNiTa – WC-Mo-Co) осуществляли на сталь 45, обеспечивающего прочную связь на границе сталь - TiNiTa, на цилиндрических ( $\varnothing$  10 мм, сталь 45) образцах. Общая толщина слоя TiNiTa варьировалась в пределах 0,5мм, а слоя WC-Mo-Co 0,3 мм.

Порошки TiNiTa, WC-Mo-Co для высокоскоростного газопламенного напыления подвергались механической активации в вакууме в высокоскоростной планетарной шаровой мельнице ГЕФЕСТ-2 (АГО-2У).

В результате высокоскоростного газопламенного напыления МА порошков в вакууме (среда аргона) образуются композитные слои (рис. 1,а) с минимальным содержанием пор менее 1 % (рис. 1б, рис. 1в), прочность сцепления слоев с основой (120-140 МПа).

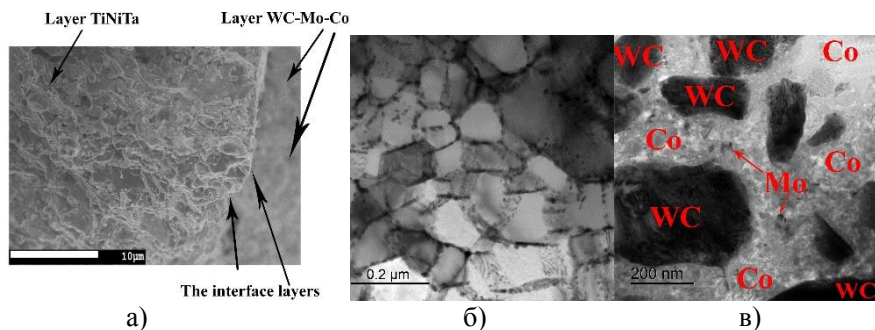


Рис. 1. Структура композитных слоев TiNiTa – WC-Mo-Co, а)  $\times 100$ ; структура слоя TiNiTa, б)  $\times 100000$ , структура слоя WC-Mo-Co, в)  $\times 500$

Слой TiNiTa при комнатной температуре состоит: мартенситная фаза B19' с моноклинной решеткой, аустенитная B2-фаза с кубической решеткой,  $\beta$  - фазы Ta, а также наблюдается небольшое количество оксида титана (TiO) менее 2%. Слой WC-Co-Mo состоит из следующих фаз: WC с гексагональной решеткой ( $\approx 72,3-76,5\%$ ), Co с кубической и гексагональной решеткой ( $\approx 18,3-21,6\%$ ), Mo с кубической решеткой ( $\approx 4,5-6,2\%$ ),  $\text{CCo}_2\text{W}_4$  с кубической решеткой ( $\approx 2,7-4,2\%$ ),  $\text{W}_{10}\text{Co}_3\text{C}_4$  с гексагональной решеткой ( $\approx 1,9-3,4\%$ ).

*Работа выполнена по проекту № 9.555.2014/К в рамках государственного задания при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и гранта Президента РФ № МК-5445.2016.8.*

## ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОРОШКОВ Ме-ПИЛЛАРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВЧЕ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

Старшинова В.Л., Горельшева В.Е., Хабирова Л.М., Шинкарев А.А.(мл.),  
Гневашев С.Г.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, starshinovavl@gmail.com*

Пилларные материалы представляют собой микропористые материалы, полученные путём создания пор в межслоевых пространствах слоистых структур. Получение пилларных материалов основано на внедрении олиго/поли- катионов/анионов поливалентных металлов большого размера используя реакции обмена зарядкомпенсирующих ионов в межслоевом пространстве [1, 2]. Контролируемое увеличение межслоевого расстояния регулирует пористость, а последующее термическое воздействие приводит к стабилизации межплоскостных расстояний с образованием микропористой структуры с высокой удельной поверхностью.

Наиболее перспективным сырьем для формирования пилларных структур являются слоистые алюмосиликаты и слоистые двойные гидроксиды (СДГ), благодаря низкой стоимости, двумерной структуре, высокой площади поверхности, положительному/отрицательному поверхностному заряду, высокой емкости обмена, перестраиваемой внутренней структуре и температурной устойчивости [3]. Слоистые алюмосиликаты и СДГ принадлежат большой группе природных и синтетических материалов.

Слоистые алюмосиликаты (катионообменные глины) - слоистые соединения с различным сочетанием тетраэдрических и октаэдрических слоев (1:1, 2:1, 2:1:1) с общей формулой в случае минералов смектитовой группы  $[\text{Si}^{4+}_{4-x}\text{Al}^{3+}_x](\text{R}^{3+}_{2-y}\text{R}^{2+}_y(\text{OH})_2)(\text{M}^{n+}_{(x+y)/n} \cdot m\text{H}_2\text{O})$ , где  $\text{Si}^{4+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  образуют два тетраэдрических слоя,  $\text{R}^{3+}$  и  $\text{R}^{2+}$  – двух- и трехвалентные катионы октаэдрического слоя, а гидратированный зарядкомпенсирующий катион  $\text{M}^{n+}$  заполняет межслоевое пространство, компенсируя избыточный отрицательный заряд. СДГ (анионообменные глины) - слоистые гидроталькитоподобные соединения с общей формулой  $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}^{n-}_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O})$ , где  $\text{M}^{2+}$  и  $\text{M}^{3+}$  – двух- и трехвалентные металлы, образующие слои, несущие избыточный положительный заряд, а гидратированный зарядкомпенсирующий анион  $\text{A}^{n-}$  заполняет межслоевое пространство [3].

Известно, что наиболее высокой каталитической активностью обладают композиционные материалы, одновременно содержащие ионы переходных металлов в различных степенях окисления. Современным методом воздействия на материалы является плазмохимическое воздействие на субстрат. Применение плазмохимических технологий позволяет объединить стадии получения, контролируемого восстановления и регенерации катализатора. ВЧЕ водородная плазма эффективна для восстановления оксидов металлов при низких температурах, что показано ранее в экспериментах по восстановлению оксидов железа [4].

Эксперименты по плазмохимическому восстановлению пилларных материалов показали эффективность восстановления кластеров оксидных фаз, связанных с алюмосиликатным/(гидро)оксидным матриксом до металлических при сохранении структуры носителя и предполагают возможность применения данных технологий для получения эффективных катализаторов в процессах нефтехимической промышленности и технологиях охраны окружающей среды.

1. Handbook of layered materials / S. Auerbach, K. Carrado, P. Dutta // Marcel Dekker. New York. – 2004. – 664 P.
2. Layered Double Hydroxides / X. Duan, D. Evans // Springer. Berlin.– 2006. – 234 P.
3. Handbook of clay science, Second edition / F. Bergaya, G. Lagaly // Elsevier Science & Technology. Amsterdam. – 2013. – 1224 P.
4. Шинкарев А.А. (мл), Старшинова В.Л., Гневашев С.Г., Абдуллин И.Ш. Прямое восстановление железа из оксигидроксида в высокочастотном водородном емкостном разряде пониженного давления // Вестник технологического университета. – 2015. – Т 18, № 13. – С. 122-126.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ, проект № 2196 от 01.02.2014 г.*

### **ИМПУЛЬСНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ МЕТАЛЛ-УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ**

Лученок А.Р., Судник Л.В., Смирнов Г.В., Киршина Н.В., Ткачук В.С.

*Научно-исследовательский институт импульсных процессов с опытным производством, Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Беларусь, [impuls@tut.by](mailto:impuls@tut.by), [alar@tut.by](mailto:alar@tut.by)*

Аннотация: Приведены результаты исследований процесса импульсного гранулирования и последующего компактирования изделий из гранул системы металл – ультрадисперсный алмаз энергией бризантных взрывчатых веществ.

Ключевые слова: ультрадисперсный алмаз УДА, мишени для вакуумного распыления, бризантные взрывчатые вещества.

Ультрадисперсный алмаз детонационного синтеза (УДА) эффективно используют как компонент композиционных материалов для создания износостойких и жаростойких покрытий методами вакуумного напыления. Исследование морфологии поверхности покрытий на основе никеля и хрома показали, что введение даже 1 - 5 % УДА в материал мишени для распыления вызывает измельчение зерненной структуры и снижение пористости покрытия, что благоприятно влияет на потребительские свойства изделий.

Существенные особенности имеет технология изготовления мишеней для вакуумного распыления из порошков УДА и композиционной нано порошковой шихты металл – УДА. Процессы традиционной порошковой металлургии, включающие операции прессования и последующего спекания, как правило, приводят к частичной или полной деструкции УДА в процессе спекания.

Перспективным методом получения изделий из порошков является метод импульсного компактирования с использованием энергии бризантных взрывчатых веществ. Практическое применение импульсного воздействия позволяет получать изделия из различных порошков высокой (до 99 %) плотности. Однако УДА с размером частиц порядка 2 - 20 нм обладают огромной удельной поверхностью (250 - 300 м<sup>2</sup>/г) и адсорбционной способностью [1]. Поэтому при импульсном компактировании, сопровождаемом сильным разогревом материала [2] и расширением адсорбированных на поверхности частиц УДА веществ, происходит разуплотнение и разрушение изделия.

Предложена двухстадийная технология получения материалов мишеней, включающая импульсное гранулирование [3] и последующее компактирование гранулированного материала. При этом за счет высоких давлений, развиваемых в процессе импульсного воздействия и сдвиговых деформаций обеспечивается высокая прочность межчастичных связей и возможность исключения операции спекания прессовок.

С использованием данной технологии получены мишени из композиций Cr + 5 %УДА; TiAl + 3 – 5 % УДА и др. диаметром 80 - 100 мм с относительной плотностью порядка 83 - 88 %.

### **Список литературы**

- 1 Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза// Успехи химии. - 2001. № 7.
- 2 Роман О.В., О возможности определения температуры нагрева пористых тел при взрывном нагружении [Текст]: И.М. Пикус, О.В.Роман, ФГВ 1974 №5, с 782-785.
- 3 Патент РФ № 13614 РФ «Способ получения поликомпонентных гранул изразнородных порошков».

## НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ СОЛЕЙ И СТАННАТА МАГНИЯ

Багавиева С.К.<sup>1</sup>, Логинов А.В.<sup>1,2</sup>, Апарнев А.И.<sup>1</sup>, Матейшина Ю.Г.<sup>1,2</sup>,  
Уваров Н.Ф.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск  
uvarov@solid.nsc.ru

Нанокompозитные твердые электролиты обладают высокой ионной проводимостью и могут найти практическое применение в твердотельных химических источниках тока и других электрохимических устройствах. Для создания таких систем требуется выбор гетерогенной добавки, обладающей комплексом свойств: высокой удельной поверхностью, малым размером зерен и хорошей адгезией ионной соли к поверхности гетерогенного компонента. Кроме того, проводимость ионных солей в области контакта фаз растет при увеличении основности добавки, причем в композитах на основе перхлората лития максимальное значение проводимости было получено при использовании в качестве гетерогенной добавки нанокристаллического оксида магния.

В настоящей работе исследованы композиционные твердые электролиты на основе  $\text{CsNO}_2$  и  $\text{LiClO}_4$  с добавкой нанодисперсного смешанного оксида магния и олова  $\text{MgSnO}_3$ . Станнат магния был получен термолизом прекурсора – двойного гидроксида  $\text{MgSn}(\text{OH})_6$ . Двойной гидроксид олова-магния был получен с помощью реакции совместного осаждения олова и магния из солянокислых растворов  $\text{Sn}(\text{IV})$  и  $\text{Mg}$  при нейтрализации их водным раствором 6 М аммиака при интенсивном перемешивании при  $\text{pH} = 10$ . Полученные осадки отделялись центрифугированием, промывались дистиллированной водой, сушились на воздухе при 60 °С. Полученные прекурсоры затем прокаливались в интервале температур 120-700 °С с целью изучения характеристик продуктов термолиза и получения нанодисперсного продукта  $\text{MgSnO}_3$ .

Изучена реакция термолиза прекурсора. Показано, что при температуре выше 100 °С происходит дегидратация образца, которая сопровождается сильным эндотермическим тепловым эффектом. Интенсивное изменение массы и поглощение тепла завершается при температуре выше 300-350 °С, из образца удаляется основное количество воды и образуется рентгеноаморфный продукт. При дальнейшем нагревании образца наблюдается резкий экзотермический эффект при 680-700 °С, связанный с распадом аморфной фазы и ее кристаллизацией в фазу кристаллического станната магния  $\text{MgSnO}_3$ . Полученный станнат



олова  $\text{MgSnO}_3$  обладает структурой типа ильменита и характеризуется малыми размерами зерен, 40-50 нм.

Композиты были получены методом пропитки оксида ионными солями. Исследования проводимости показали, что гетерогенное допирование ионных солей нанодисперсным станнатом  $\text{MgSnO}_3$  приводит к росту ионной проводимости соли на несколько порядков величины, при этом падает энергия активации проводимости. Проводимость проходит через максимум, что характерно для композиционных твердых электролитов, ионный перенос в которых обусловлен наличием границ раздела фаз. В докладе проанализированы основные факторы, оказывающие влияние на характеристики материалов. Сделаны попытки количественного описания электропроводности полученных композитов с помощью обобщенного уравнения смешения. Таким образом, полученный в работе нанодисперсный станнат магния можно рассматривать в качестве перспективной гетерогенной добавки для создания композиционных твердых электролитов.

*Работа выполнена при поддержке проекта № 10.1151.2014/К «Разработка методов темплатного синтеза функциональных наноматериалов с контролируемой микроструктурой», выполняемого в рамках проектной части государственного задания.*

## **ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ**

Берш А.В.<sup>1</sup>, Константиновская М.В.<sup>1</sup>, Мазалов Д.Ю.<sup>1</sup>, Судник Л.В.<sup>2</sup>,  
Федотов А.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский научно-исследовательский технологический институт  
ремонта и эксплуатации машинно-тракторного парка, Москва,  
1117731@mail.ru

<sup>2</sup>Институт порошковой металлургии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
lsudnik@tut.by

Нами разработан способ получения нанокристаллических порошков оксидов и гидроксидов алюминия сжиганием алюминия в водных средах с одновременным получением водорода [1]. При этом частицы алюминия размером до 15 микрон превращаются в нанокристаллические оксиды и гидроксиды. Гидроксиды и оксиды алюминия являются подходящим материалом для использования в различных целях [2]. В ряде корунд-диаспор-бемит-гипсбит плотность и твердость уменьшаются по мере увеличения содержания структурной воды. Эта особенность открывает перспективы для их использования в качестве компонентов абразивных

материалов. Кроме того, гидраты алюминия могут использоваться как порообразующий и структурообразующий компонент. Реакция распада гидрата алюминия инициируется при нагреве в процессе шлифования, снижая уровень температур и позволяя работать на повышенных режимах. При этом влияние наноразмерных частиц сводится к замедлению и остановке трещин, а также к стабилизации структуры.

В составе ферроабразивного материала гидроксид алюминия (бемит) использовали в композиции с порошком синтетического алмаза и ферромагнитным порошком. Компоненты смешивали с органическим связующим, полимеризовали и формировали гранулы. Под воздействием магнитного поля порошок уплотняется, прижимается к обрабатываемой поверхности и полирует ее. Использование при магнитно-абразивной обработке композиционных порошков-инструментов, содержащих нанокристаллический бемит обеспечивает формирование значительно лучшего рельефа с шероховатостью до 0,1 мкм (100 нм) и повышенную до 1,5 раз интенсивность съема материала.

В составе консолидированного изделия нанокристаллический бемит использовали при изготовлении шлифовального инструмента для обработки металлических и неметаллических материалов. Управляемое разложение нанокристаллического бемита в процессе изготовления и эксплуатации способствует не только созданию композитов заданной пористости и структуры, но и снижению температуры обработки, повышению качества абразивного материала. Добавка нанокристаллического бемита повысила стойкость инструмента и коэффициент шлифования до 3-х раз, уменьшила силу резания, позволила избежать засаливания и трещинообразования инструмента, улучшило качество обработанной поверхности.

Добавку нанокристаллического бемита вводили также в масло для приработки (притирки деталей) нового дизеля Д-243 на обкаточно-тормозном стенде. Благодаря невысокой твердости и слоистой структуре бемит оказался перспективным материалом для этих целей. Приработочный состав на основе нанокристаллического бемита сокращает время приработки (до 2-х раз), уменьшает расход картерных газов в 1,6 раза, уменьшает температуру масла на 15-20 °С и повышает качество приработки двигателя.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ (Соглашение о предоставлении субсидии №14.613.21.0004 от 22.08.2014 г. Уникальный идентификатор проекта RFMEFI61314X0004)*

#### **Литература:**

1. Патент РФ № 2278077 по заявке на изобретение № 2005121562 от 11.07.2005 г. «Способ получения гидроксидов или оксидов алюминия и

водорода» / Мазалов Ю.А., Берш А.В., Иванов Ю.Л. // 20.06.2006. 2. Мазалов Ю.А., Федотов А.В., Берш А. В., Судник Л. В. Гидротермальный синтез нанокристаллического гидроксида алюминия и технологии его применения в различных областях / Сборник тезисов докладов научно-технологической секции. Том 1. Международный форум по нанотехнологиям. 3-5. 12. // - М.: «Роснано», 2008, с. 674-675.

## **РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ**

Хейфец М.Л.<sup>1</sup>, Витязь П.А.<sup>2</sup>, Сеньют В.Т.<sup>2</sup>, Колмаков А.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ОАО НПО «Центр» НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Объединенный институт машиностроения НАНБ, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
kolmakov@imet.ac.ru

Синтез конструкционных материалов на основе легких сплавов предполагает максимальное использование технологических возможностей для управления структурой, а в результате комплексом структурно-зависимых свойств и оптимизации эксплуатационных параметров качества сплавов [1].

Строение и свойства структур металлов и сплавов во времени определяются, составом компонентов, а также температурой, давлением и другими факторами структурообразования. Управление синтезом наноструктурированных композиционных материалов на основе сплавов алюминия наиболее доступно посредством легирования сплавов, а также их модифицирования наноструктурными добавками, имеющими различный физико-химический состав [2]. Создание и изучение физико-химических основ управления свойствами материалов легированием и модифицированием в процессе синтеза имеет большое значение на этапе внедрения технологий получения алюминиевых сплавов в промышленное производство. Модифицирование в условиях кристаллизации сплавов осуществляется расширением реакционной шихты легирующими компонентами [3]. Всестороннее давление до настоящего времени активно не применялось для управления структурообразованием в материалах. Сдерживали применение обработки давлением для формирования структур в металлах и сплавах технологические сложности управления процессом и недостаточная ясность, насколько эффективно может быть использовано давление для получения особых свойств материалов [2].

Поэтому целью работы являлась разработка технологических основ структурообразования в сплавах на основе алюминия при использовании

режимов кристаллизации в условиях термобарической обработки в сочетании с примесным модифицированием сплавов.

Получены образцы наноструктурных модификаторов алюминиевых сплавов (шунгит+Al) и (сBN+Al) с содержанием алюминия в пределах 10–30 мас. %. Показано, что композиционный порошок (шунгит+Al) после специальной подготовки образует конгломераты частиц, состоящих из полиэдрических наноструктурных агрегатов, а модификатор (сBN +Al) формирует агломераты величиной 1–2 мкм на основе наночастиц сBN размером 80–100 нм. Установлено, что введение модификаторов в алюминиевую матрицу стабилизирует рост зерен алюминия при термобарической обработке и приводит к увеличению микротвердости материала в 1,5 – 2 раза по сравнению с базовым алюминиевым сплавом без добавок модификаторов.

*Исследования выполнены при поддержке гранта БРФФИ T16P–176.*

### **Литература**

- 1 Vityaz, P. A. Effect of phase composition of nanostructured refractory modifier on structure and tribological behavior of AK12M2MgN alloy / P.A. Vityaz, A.I. Komarov, V. I. Komarova et.al. // Journal of Friction and Wear. 2013. V. 34. № 5. pp. 329–338.
2. Хейфец, М.Л. Синергетический анализ структурообразования в металлах при термических, деформационных и комбинированных воздействиях / М.Л. Хейфец // Доклады НАН Беларуси. 2014, Т. 58, № 3. С. 106–111.
3. Чернышова, Т.А. О модифицировании литых алюмоматричных композиционных материалов тугоплавкими наноразмерными частицами / Т.А. Чернышова, Л.И. Кобелева, И.Е. Калашников // Металлы. 2009. №1. С. 79–87.

## **СЕЛЕКТИВНАЯ АДСОРБЦИЯ НАНОЛИСТОМ ДВОЙНОГО СЛОИСТОГО ГИДРОКСИДА: МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА**

Цуканов А.А., Псахье С.Г.

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск  
a.a.tsukanov@yandex.ru*

Синтезированные и встречающиеся в природе керамические материалы со слоистой наноструктурой, такие как катионные глины, слоистые двойные гидроксиды (СДГ) и слоистые оксигидроксиды металлов, могут использоваться для создания гибридных органо-неорганических наноконплексов типа «гость-хозяин» [1-3]. Интеркаляция лекарственных препаратов [1] в том числе противоопухолевых агентов [4] в межслоевое пространство слоистых двойных гидроксидов позволяет получать биологически активные наногбриды, которые могут использоваться в биомедицинских целях. Взаимодействие в области “hard matter – soft matter”

интерфейса между био-молекулой и поверхностью неорганического нанолита определяет устойчивость наногибридного комплекса и возможность его формирования. Кроме того, взаимодействие в области интерфейса между клеточной мембраной и поверхностью наногбрида определяет его способность к клеточному поглощению. В этом смысле, эффекты, возникающие на “hard matter – soft matter” интерфейсе (HS-интерфейс) могут определять поведение *всей* системы. Таким образом, область HS-интерфейса между органическими молекулами и поверхностью нанолитов СДГ является отдельным предметом для качественного и количественного исследования.

В настоящей работе рассмотрено взаимодействие между нанолитом СДГ  $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12}^{2+} \cdot 2\text{Cl}^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (квинтинит [5] интеркалированный хлором) и заряженными аминокислотами – аргинин (Arg) и аспартат (Asp). С использованием управляемой молекулярной динамики [6] и COPFEE процедуры [7] получены некоторые количественные оценки. Результаты сопоставлены с данными для других ионов.

*Работа поддержана за счет гранта Российского научного фонда (РНФ) № 14-23-00096.*

1. Choy, J. H. et al. Layered double hydroxide as an efficient drug reservoir for folate derivatives. *Biomater.* 25, 3059–3064 (2004).
2. Tsukanov, A. A., & Psakhie, S. G. (2016). Energy and structure of bonds in the interaction of organic anions with layered double hydroxide nanosheets: A molecular dynamics study. *Scientific reports*, 6.
3. Gladytz, A., John, T., Gladytz, T., Hassert, R., Pagel, M., Risselada, H. J. & Abel, B. (2016). Peptides@mica: from affinity to adhesion mechanism. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 18(34), 23516-23527.
4. Li, D. et al. Cancer therapy and fluorescence imaging using the active release of doxorubicin from MSPs/Ni-LDH folate targeting nanoparticles. *Biomater.* 34, 7913–7922 (2013).
5. Житова Е.С., Золотарев А.А. мл., Кривовичев С.В., Яковенчук В.Н., Пахомовский Я.А. Кристаллическая структура  $\text{Mg}_4\text{Al}_2$ -разупорядоченного квинтинита-2Н. Доклад на XI Съезде РМО «Современная минералогия: от теории к практике», С.-Петербург: 2010.
6. Izrailev, S., Stepaniants, S., Isralewitz, B., Kosztin, D., Lu, H., Molnar, F. & Schulten, K. (1999). Steered molecular dynamics. In *Computational molecular dynamics: challenges, methods, ideas* (pp. 39-65). Springer Berlin Heidelberg.
7. Tsukanov AA. and Psakhie SG. "Adsorption of charged protein residues on an inorganic nanosheet: Computer simulation of LDH interaction with ion channel." *Proc. Int. Conf. on Physics of Cancer: Interdisciplinary Problems and Clinical Applications 2016*. Vol. 1760. No. 1. AIP Publishing, 2016.

**ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРНОГО РАЗМЕРА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ  
ПОТЕНЦИАЛА НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ  
ЭЛЕКТРОД/ЭЛЕКТРОЛИТ**

**Чернышев А.П.<sup>1,2</sup>, Уваров Н.Ф.<sup>1,2,3</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск*

<sup>2</sup>*Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск*

<sup>3</sup>*Новосибирский государственный университет, Новосибирск*

*alfred.chernyshev@solid.nsc.ru*

Понимание того, как материалы ведут себя в нанодиапазоне характерных размеров, имеет решающее значение для разработки новых технологий, в том числе и для создания топливных элементов и суперконденсаторов. Физико-химические свойства большинства материалов изучены для макроскопических образцов. В то же время экспериментальные значения многих параметров материалов отсутствуют для нанодиапазона характерных размеров. Особый интерес вызывают наноконпозиты, - системы, свойства которых в значительной мере обусловлены наличием межфазных поверхностей. Количество новых наноматериалов непрерывно растет и экспериментальное определение их свойств требует дополнительных затрат времени и средств, поэтому весьма актуальным является теоретическое моделирование и прогнозирование свойств наноконпозитов.

Методами молекулярной динамики и численного интегрирования дифференциальных уравнений электростатики проведено исследование распределения потенциала, напряженности электрического поля и диэлектрической проницаемости вблизи границы раздела фаз электрод/электролит в нанодиапазоне характерных размеров. Результаты получены для разных электролитов и характерных размеров элементов нанороструктуры электродов. Определена емкость двойного электрического слоя на поверхности нанoeлектродов. Разработанная модель позволила определить колебания потенциала электрического поля из-за конечных размеров ионов и влияния локального электрического поля на диэлектрическую проницаемость. Были исследованы растворы тетрафторборатов с катионами щелочных металлов и замещенного аммония  $[(\text{CH}_3)_4\text{N}]^+$ . Показано, что радиус сольватной оболочки существенно влияет на удельную суммарную электроемкость. При моделировании в качестве независимых параметров выступали концентрация электролита, размеры ионов и химический состав электролита. Радиус сольватной оболочки определялся методом молекулярной динамики.

Результаты данного исследования могут быть использованы для разработки электрохимических устройств (например, электродов и электролитов для электрохимических датчиков и накопления электрической энергии, устройств хранения данных) и для развития новых нанотехнологий.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ № 14-03-00510.*

## ЦИКЛИЧЕСКИЙ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ КАК ОСНОВА ДЛЯ СУПЕРКОНЦЕНТРАТОВ НАНОНАПОЛНИТЕЛЕЙ

Чуков Н.А., Микитаев М.А.

ООО «Макполимер», Москва

chukov@makpolymer.com

Введение наноразмерных наполнителей в полимерные материалы актуальная научно-техническая задача. Часто для ее решения применяют суперконцентраты, представляющие собой высоконаполненные полимеры. Материал основы для таких концентратов должен быть совместим с материалом изделия, должен плавиться вблизи или ниже температуры плавления полимера, в который вводится нанонаполнитель, а также иметь более низкую вязкость. Одним из перспективных материалов для основы суперконцентрата является циклический полибутилентерефталат.

Циклический полибутилентерефталат существенно отличается от своего линейного аналога. Из-за строения мономеров вместо длинных запутанных цепей образуются кольцевые структуры [1], что придает ему более низкую вязкость и температуру плавления [2]. В мировой литературе описаны способы получения нанонаполненных циклических полибутилентерефталатов. В качестве нанонаполнителей широко применяются слоистые силикаты [3,4], многослойные углеродные нанотрубки [5] а также некоторые другие наполнители. В качестве основы для суперконцентратов нанонаполнителей циклический полибутилентерефталат может служить для наполнения полярных полимеров. В первую очередь для тех, с такими он может вступать в реакцию переэтерификации, например, полиэтилентерефталат, поликарбонат.

Еще одной особенностью циклического полибутилентерефталата является возможность полимеризоваться в присутствии катализатора в процессе смешения с другими полимерами в диапазоне температур их переработки. Однако даже присутствие олигомеров циклического полибутилентерефталата без катализаторов способно улучшить механические свойства некоторых полярных полимерных материалов. [6]

### Список литературы

1. Pounder, Ryan J., and Andrew P. Dove. "Towards poly (ester) nanoparticles: recent advances in the synthesis of functional poly (ester) s by ring-opening polymerization." *Polymer Chemistry* 1.3 (2010): 260-271
2. Silvers, Angela L., Chia-Chih Chang, and Todd Emrick. "Functional aliphatic polyesters and nanoparticles prepared by organocatalysis and orthogonal grafting chemistry." *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* 50.17 (2012): 3517-3529.

3. Jiang, Z., Siengchin, S., Zhou, L.-M., Steeg, M., Karger-Kocsis, J., Man, H. C. "Poly(butylene terephthalate)/silica nanocomposites prepared from cyclic butylene terephthalate." Composites: Part A. 40 (3). pp. 273-278.
4. Tripathy, A. R., Burgaz, E., Kukureka, S. N., MacKnight, W. J. "Poly(butylene terephthalate) nanocomposites prepared by in-situ polymerization." Macromolecules. 36 (23). pp. 8593-8595. 2003.
5. Yinhe Su, Junrong Yu Preparation and Characterization of Multiwalled Carbon Nanotubes-reinforced pCBT by Ring-opening Polymerization of Cyclic Butylene Terephthalate. Materials Science Forum ISSN: 1662-9752, Vol. 848, pp 125-131.
6. István Z. Halász, Tamás Bárány Novel Bifunctional Additive for Rubbers: Cyclic Butylene Terephthalate Oligomer. Periodica Polytechnica Mechanical Engineering. 59(4), pp. 182-188, 2015

## РАСЧЕТ ЕМКОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ

Чхартишвили Л.С.

*Грузинский технический университет, Департамент инженерной физики,  
Тбилиси, Грузия, chkharti2003@yahoo.com*

Оценка электрической емкости наноразмерных конденсаторов является проблемой поскольку для этой цели не годится известная из классической электростатики формула удельной – приходящей на единицу площади обкладки – емкости  $C$  плоского конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{d},$$

где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\varepsilon$  – проницаемость диэлектрического слоя, а  $d$  – его толщина, которая для объемного материала принимается равной расстоянию между обкладками.

При расчете емкости наноконденсатора объемную диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon$  следует заменить на некоторое эффективное значение  $\varepsilon_{\text{eff}}$ . Ниже приводятся выражения  $\varepsilon_{\text{eff}}$ , полученные нами для наиболее важных с точки зрения практики случаев.

### 1. Встроенные в нанокомпозиты конденсаторы.

Если  $d$  – средняя толщина разделяющего поверхности соседних наночастиц вакуумного слоя;  $\varepsilon_+$  и  $\varepsilon_-$ , и  $\rho_+$  и  $\rho_-$  – диэлектрические проницаемости и абсолютные значения плотностей положительного и отрицательного объемных зарядов в приповерхностных слоях соседних наночастицах, соответственно; а  $V_{\pm}$  – абсолютное значение внутреннего



напряжения, приложенного на области пространственного заряда и разделяющего их слой вакуума, то

$$\frac{1}{\varepsilon_{\text{eff}}} = \sqrt{1 - \left( \frac{1}{\varepsilon_+ \rho_+} + \frac{1}{\varepsilon_- \rho_-} \right) \frac{2\varepsilon_0 V_{\pm}}{d^2}}.$$

Отсюда следует, что всегда  $\varepsilon_{\text{eff}} > 1$ .

В композитных материалах границы между частицами различных компонентов могут выступать эффективными накопителями электрического заряда. Поскольку суммарная площадь подобных границ велика, эти спонтанно встроенные конденсаторы могут существенно влиять на электрические характеристики нанокompозитного материала.

## 2. Искусственные наноконденсаторы из слоистых материалов.

Если  $\varepsilon_{\text{nano}}$  и  $d_{\text{nano}}$ , соответственно, являются проницаемостью и толщиной нанослоя диэлектрика, то

$$\frac{1}{\varepsilon_{\text{eff}}} = 1 - \left( 1 - \frac{1}{\varepsilon_{\text{nano}}} \right) \frac{d_{\text{nano}}}{d}.$$

И в этом случае  $\varepsilon_{\text{eff}} > 1$ . Из-за квантового размерного эффекта,  $\varepsilon_{\text{nano}}$  может сильно отличаться от проницаемости  $\varepsilon$  объемного образца того же вещества. При этом в зависимости от материала возможно как  $\varepsilon_{\text{nano}} > \varepsilon$ , так и  $\varepsilon_{\text{nano}} < \varepsilon$ . Что же касается  $d_{\text{nano}}$ , то она всегда меньше расстояния  $d$  между атомными слоями металла, образующими обкладки наноконденсатора:  $d_{\text{nano}} < d$ . Здесь принимается во внимание то обстоятельство, что когда диэлектрик состоит из единственного или всего-лишь нескольких атомных слоев, суммарная толщина вакуумного, т.н. «мертвого», слоя  $d - d_{\text{nano}}$  сравнима с эффективной толщиной диэлектрика  $d_{\text{nano}}$ .

Емкими накопителями электрической энергии могут служить наноконденсаторные структуры, построенные из малого числа атомных слоев проводника, например, графена и диэлектрика, например, гексагонального нитрида бора со слоистыми структурами.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ  
НА ОСНОВЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И  
МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОЙ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ**

Витязь П.А.<sup>1</sup>, Хейфец М.Л.<sup>1</sup>, Сенють В.Т.<sup>2</sup>, Колмаков А.Г.<sup>3</sup>, Клименко С.А.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Президиум НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>Объединенный институт машиностроения НАНБ, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им.А.А.Байкова РАН, Москва

<sup>4</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В.Н.Бакуля НАН Украины, Киев,  
Украина

Основа получения и рационального применения композиционных материалов и покрытий в необратимых фазовых превращениях при высоких давлениях и температурах. Вследствие неравновесности процессов синтеза диаграммы состояния композиционных материалов носят метастабильный характер.

В результате физико-химического анализа неравновесных процессов показано: при числе степеней свободы  $C \geq 3$  система переходит в неустойчивый режим, стабилизация которого достигается в нескольких стационарных состояниях, при снижении количества степеней свободы; существуют основные пути эволюции системы, при которых последовательность состояний имеет четное и нечетное число степеней свободы; переход с одного пути эволюции на другой возможен при формировании в системе сингулярных элементов с их последующим обособлением.

Изучение фазовых диаграмм состояния на примере углерода и анализ соответствующей физико-химической системе топологической модели показали следующее. Охват петель зоны метастабильных состояний системы показывает, что снижение количества степеней свободы возможно только при формировании новых соединений в системе. Поэтому на диаграмме состояния следует рассматривать дополнительную ось концентрации металла-растворителя, играющего роль катализатора. Кроме оси для концентрации дополнительного компонента можно использовать ось, обозначающую дисперсию структуры, связанную с поверхностной энергией.

Вследствие чувствительной зависимости от начальных условий (ЧЗНУ) области существования состояний системы рационально представить в виде аттрактора. ЧЗНУ требует размерности аттрактора, удовлетворяющей неравенству для степеней свободы  $C > 2$ . В случае диссипативной системы объемы состояний в фазовом пространстве со временем сокращаются. Следовательно, объем аттрактора должен быть равен нулю, что приводит к неравенству  $C < 3$ . Аттрактор, для которого

выполняются условия неравенства  $2 < C < 3$ , существует. Он обладает нецелой – фрактальной размерностью.

Анализ фрактальных размерностей при изменении основы и увеличении сложности меандра с позиций минимизации поверхностной энергии на границах раздела структур и фаз определил последовательность этапов развития рельефа поверхностей. Смена механизмов трансформации поверхностей описывается: ростом фрактальных структур поверхностей; увеличением числа элементов основы фрактала; усложнением фрактальных меандров; перколяцией слоев на поверхности раздела; вырождением фракталов.

Время ударно-волнового компактирования при спекании наночастиц порошковых композиционных материалов мало, а синтез протекает в весьма ограниченном объеме, поэтому предложенные модели анализировались при различных состояниях поверхности наночастиц, давлениях, температурах и времени компактирования.

Проведенный анализ термодинамики неравновесных процессов синтеза материалов компактированием наночастиц, с использованием комплексной модели: выделил два основных сценария синтеза кристаллических форм углерода и нитрида бора; показал перспективность использования наночастиц, выступающих в роли катализатора; установил возможность снижения давления синтеза при использовании наночастиц, в отличие от снижения температуры при использовании металлов-растворителей.

*Исследования поддержаны грантом БРФФИ-РФФИ по проекту T16P-176.*

## **СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ**

Бородавко В.И.<sup>1</sup>, Пынькин А.М.<sup>1</sup>, Хейфец М.Л.<sup>1</sup>, Соболев С.Ф.<sup>2</sup>,  
Витязь П.А.<sup>3</sup>, Сенюк В.Т.<sup>3</sup>, Колмаков А.Г.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>ОАО «НПО «Центр» НАН Беларуси, Минск, Беларусь

<sup>2</sup>СЗАО «БелМетКомпозит», Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Объединенный институт машиностроения НАНБ, Минск, Беларусь

<sup>4</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва

Синтез конструкционных материалов на основе легких сплавов предполагает максимальное использование технологических возможностей для управления структурой, а в результате комплексом структурно-зависимых свойств и оптимизации эксплуатационных параметров качества сплавов. Строение и свойства структур сплавов во

времени определяются, составом компонентов, а также температурой, давлением и другими факторами структурообразования.

Управление синтезом наноструктурированных композиционных материалов на основе легких сплавов наиболее доступно посредством легирования, а также модифицирования наноструктурными добавками, имеющими различный физико-химический состав.

Создание и изучение физико-химических основ управления свойствами материалов легированием и модифицированием в процессе синтеза имеет большое значение на этапе внедрения технологий получения сплавов в промышленное производство. Процесс модифицирования в условиях кристаллизации сплавов осуществляется расширением реакционной шихты легирующими компонентами.

Всестороннее давление до настоящего времени активно не применялось для управления структурообразованием в материалах. Сдерживали применение обработки давлением для формирования структур в металлах и сплавах технологические сложности управления процессом и недостаточная ясность, насколько эффективно может быть использовано давление для получения особых свойств материалов.

Поэтому разработка технологических основ структурообразования в легких сплавах при использовании режимов кристаллизации с изменением давления, последующей обработки давлением и термобарической обработки в сочетании с примесным модифицированием сплавов несомненно актуальна и значима.

В результате проведенных исследований, установлена возможность получения методом центробежного литья градиентного слоя у композиционных материалов с заданным распределением армирующих частиц различной дисперсности и плотности, показана перспективность этого метода для изготовления градиентных материалов с поверхностным слоем повышенной твердости и износостойкости.

Выявлена выполняемая легирующими частицами транспортная функция, заключающаяся в том, что частицы с большей плотностью увлекают за собой к внешней стенке изложницы менее плотные частицы. При этом введение относительно мягких графитовых частиц в матрицу легкого сплава не повышает твердости материала по сравнению с исходной матрицей, а введение базальтовых и других минеральных волокон способствует увеличению твердости в поверхностном слое в 1,1–1,2 раза.

Сочетание метода центробежного литья с ускорением до 300 g и дополнительной деформационной обработки (прокатки) приводит к существенным структурным изменениям в алюминиевых сплавах на макро-, мезо- и микроуровнях, что проявляется в их более высоких

физико-механических характеристиках. Так для сплава АМг5, полученного по данной комплексной технологии, наблюдается увеличение твердости в 1,5 – 1,8 раза и прочности в 1,1– 1,2 раза по сравнению с аналогичным сплавом, полученным по традиционной технологии.

*Исследования поддержаны грантом БРФФИ-РФФИ Т16Р-176 (РФФИ Бел-а 16-58-0014).*

## **ГРАФИТИРУЕМОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА, ОКИСЛЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕНОГРАФИТА**

**Дмитриев А.В.<sup>1</sup>, Кульницкий Б.А.<sup>2</sup>, Пыхова Н.В.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Челябинский государственный университет, Челябинск, [admitriev@csu.ru](mailto:admitriev@csu.ru)

<sup>2</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,  
Троицк

Локально слоистые наноструктурированные углеродные материалы получают на основе окисления в интервале 225<sup>0</sup>С – 450<sup>0</sup>С каменноугольного пека, распределённого на поверхности стенок пузырьков пенографита [1, 2]. Окисление используют для подготовки шихты, после чего ее размалывают и прессуют заготовки. Структуру материала заготовок после обжига и графитации в промышленных условиях электродного производства исследовали методами рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии. При низких температурах окисления получают графитированный материал, увеличение температуры окисления приводит к образованию неграфитируемого, и при дальнейшем увеличении температуры графитируемого материала (см. рис. 1).

Неграфитируемый материал имеет онионоподобную структуру, с неполными овалами и тенденцией образовывать цепочки (см. рис. 2). При увеличении температуры обработки до 350<sup>0</sup>С образуется онионоподобная структура с замкнутыми многослоевыми образованиями, они имеют склонность к полигонизации (см. рис. 3). При низких температурах окисления пека графитируемость связана с мезофазным преобразованием в размягченном пеке при коксовании. Увеличение температуры окисления до 275<sup>0</sup>С приводит к окислительному структурированию пека в ходе дегидрополиконденсации, это сохраняется после коксования в виде глобульной структуры [3], неплотная упаковка слоев не полностью устраняется при графитации. Процесс химического окислительного структурирования по масштабу и по форме упаковки и графитовых слоев отличается от мезофазного преобразования, проходящего под действием сил поверхностного натяжения в размягченном пеке.

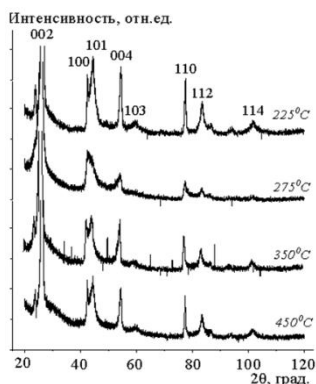


Рис. 1. Дифрактограммы графитированных углеродных материалов

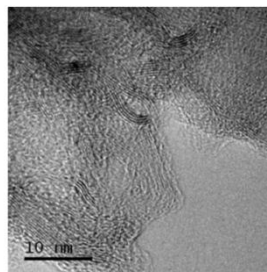


Рис. 2. Тонкая структура материала, окисление пека при 275<sup>0</sup>С

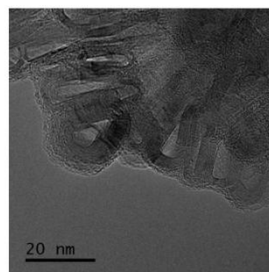


Рис. 3. Тонкая структура материала, окисление пека при 350<sup>0</sup>С

Окисление каменноугольного пека при температуре 350<sup>0</sup>С и выше уплотняет слоистую упаковку в онионоподобной структуре в его составе, и она становится графитируемой.

1. Дмитриев А.В. Патент РФ №2134656, 1999.
2. Дмитриев А.В. Дмитриев А.В. Получение углеродного материала с использованием окисления каменноугольного пека на поверхности терморасширенного графита. Избранные труды Всероссийской конференции по проблемам науки и технологий. М.: РАН. 2014. С. 96 - 119.
3. Дмитриев А.В. Кульницкий Б.А. Вестник ЮУрГУ. Серия «Металлургия». 2016. Т. 16, № 1. С. 149–156. DOI: 10.14529/met16012.

## ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ НРНТ-АЛМАЗА, ДОПИРОВАННОГО БОРОМ

Галкин А.С.<sup>1</sup>, Бланк В.Д.<sup>1</sup>, Денисов В.Н.<sup>1,2</sup>, Терентьев С.А.<sup>1</sup>,  
Тарелкин С.А.<sup>1</sup>, Климин С.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов, Троицк

<sup>2</sup>Институт спектроскопии РАН, Троицк  
klinin@isan.troitsk.ru

Полупроводниковые соединения на основе алмаза в настоящее время широко исследуют вследствие уникальности самой матрицы.

Большая ширина запрещенной зоны, высокие коэффициент теплопроводности и величина электрического пробоя и другие выдающиеся характеристики делают алмаз очень привлекательным для создания нового поколения элементов электроники. Свойства алмаза, допированного бором, непосредственно связаны с энергетической структурой акцепторных уровней примесного элемента, которая уже была исследована для ряда образцов, в том числе и оптическими методами [1-3].

В данной работе впервые исследованы спектры электронных переходов бора в алмазе для монокристаллических образцов, выращенных температурно-градиентным методом при высоких давлениях. Сравнение с литературными данными для образцов естественного происхождения и полученных методом CVD обнаруживает лучшее качество монокристаллов, исследуемых в данной работе. Получена более богатая структура энергетических уровней бора в алмазе.

1. H. Kim, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, M. Grimsditch, T.R. Anthony, Phys. Rev. Lett. 83 (1999) 4140
2. V.N. Denisov, B.N. Mavrin, S.N. Polyakov, M.S. Kuznetsov, S.A. Terentiev, V.D. Blank, Physics Letters A 376 (2012) 2812
3. H. Kim, M. Grimsditch, T.R. Anthony, A.K. Ramdas, S. Rodriguez, Phys. Stat. Sol. (a) 181 (2000) 51

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  $\text{Si}_3\text{N}_4$**   
Красильников В.В., Лукьянова О.А., Новиков В.Ю., Дедюлина О.К.,  
Сирота В.В.

*Белгородский государственный национальный исследовательский  
университет, Белгород*  
*kras@bsu.edu.ru*

Отличительным свойством подавляющего большинства керамических материалов является высокая прочность и хрупкость. Хрупкость, очевидно, является существенным недостатком всех керамических материалов (в том числе и нитрида кремния). Вторым существенным негативным фактором присущим керамическим материалам является пористость. Очевидно, что, чем ниже пористость и выше плотность керамики тем, соответственно, выше ее прочностные свойства. Таким образом, все попытки разработки технологии получения керамических материалов должны быть, так или иначе, направлены на устранение хрупкости и пористости.

На примере изучения нитрида кремния с добавлением оксидов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , полученной свободным спеканием в атмосфере азота при температуре  $1650^\circ\text{C}$  в течение 1 часа, и нитрида кремния с добавлением оксидов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , полученной свободным спеканием в атмосфере азота при температуре  $1800^\circ\text{C}$  в течение 2 часов [2,3].

Было показано, что прочность на трехточечный изгиб для рассматриваемых материалов, полученных свободным спеканием как для  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ , так и для системы типа  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ , имеет примерно одинаковый уровень, как видно из Таблицы 1 (271 МПа и 275 МПа). Аналогичная зависимость имеет место и для трещиностойкости рассматриваемых материалов обеих систем оксидных добавок, о чем свидетельствуют данные, представленные в Таблице 1 ( $5,8 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  и  $6,0 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , соответственно). Тем не менее, необходимо отметить более высокий уровень микротвердости и плотности материала, содержащего в составе шихты  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  ( $1511 \text{ HV}_{0.3}$  и  $3,03 \text{ г/см}^3$ ) по сравнению с материалом, спеченным при  $1650^\circ\text{C}$  с добавлением оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  ( $1375 \text{ HV}_{0.3}$  и  $2,97 \text{ г/см}^3$ ).

Таблица 1– Механические свойства материалов на основе нитрида кремния, полученных методом свободного спекания.

| Состав                                       | $\sigma_B$ , МПа | $K_{1c}$ , МПа·м <sup>1/2</sup> | $\text{HV}_{0.3}$ | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> |
|----------------------------------------------|------------------|---------------------------------|-------------------|----------------------------|
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ | 275              | 6.0                             | 1375              | 2,97                       |
| $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$           | 271              | 5.8                             | 1511              | 3,03                       |

В нашей работе было показано, что полученная методом свободного спекания и керамика на основе нитрида кремния с добавками  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$  по причине умеренно высоких для данного типа керамических материалов механических свойств представляется весьма перспективной в различных областях применения.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-32-00430 мол\_а).*

1. Munz D., Fett T., Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection. // Springer. – 1999. P. 298.
2. Lukianova, O. Mechanical and elastic properties of new silicon nitride ceramics produced by cold isostatic pressing and free sintering / O.Lukianova, // Ceramics International. – 2015. – Vol. 11, Is.10 A. – P. 13716 – 13720.
3. Лукьянова О.А. Изучение прочностных свойств керамики на основе нитрида кремния / Лукьянова О.А. // Сборник материалов VI Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов».— 2015. — С. 594-595.



# ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОСЛОЕК В МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ С КОМПОЗИТНЫМИ СЛОЯМИ $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ НЕРАЗРУШАЮЩИМ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Домашевская Э.П., Буйлов Н.С., Терехов В.А., Барков К.И., Ситников В.Г.

Воронежский государственный университет, Воронеж  
ftt@phys.vsu.ru

Результаты расчетов малоугловой дифракции (Рис.1 слева) показали, что аморфная МНС из композитных металлосодержащих слоев и прослоек из оксида кремния  $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ , дает четыре порядка отражения от бислоев толщиной  $d$  около 6 нм (линии 1,2,3,4), четыре порядка отражения от границ металлосодержащих Me слоев толщиной  $d_1$  около 4 нм (линии 3',6',9',12') и 2 порядка отражений от границ диэлектрических  $\text{SiO}_2$  слоев толщиной  $d_2$  около 2 нм (линии 5'',10''). Полная толщина МНС из 200 бислоев составляет 1200 нм.

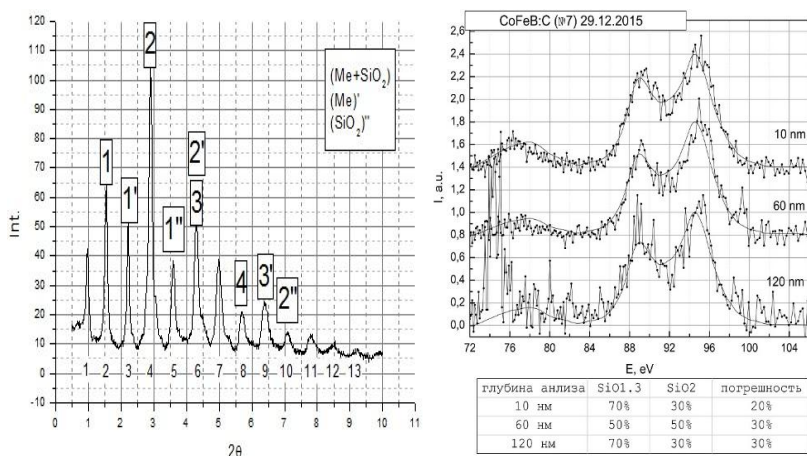


Рис.1. Малоугловая дифракция (слева)  $\text{Cu K}\alpha$ -излучения и  $\text{Si L}_{2,3}$ -спектры кремния (справа) от МНС  $[(\text{CoFeB})_{60}\text{C}_{40}/\text{SiO}_2]_{200}$ , зарегистрированные при различных напряжениях на рентгеновской трубке спектромера РСМ-500:1кВ (10 нм), 3кВ (60 нм) и 6 кВ (120 нм).

Определение фазового состава аморфных диэлектрических прослоек из оксида кремния и их интерфейсов с Me слоями

производилось неразрушающим методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии (УМРЭС) путем регистрации Si  $L_{2,3}$ -спектров кремния, отражающих распределение плотности занятых (s+d)-состояний в валентной зоне, при варьировании ускоряющего напряжения на рентгеновской трубке спектрометра РСМ-500 от 1 кВ до 6 кВ и соответствующем изменении глубины анализа от 10 до 120 нм (Рис.1 справа). Результаты показали на существенное отклонение состава диэлектрических прослоек МНС от стехиометрии распыляемого кварца в сторону уменьшения кислорода с образованием субоксида  $\text{SiO}_{1,3}$  (в пределах от 40 до 80%), наряду с аморфным  $\text{SiO}_2$  (таблица под Рис.1, справа). Образования силицидных фаз 3d-металлов на интерфейсах МНС с композитными слоями не обнаружено.

*Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 757. Задание № 3.1868.2014/К.*

## **ОСОБЕННОСТИ МУЛЬТИМОДАЛЬНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ БИОИНЕРТНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti-Nb, СФОРМИРОВАННОГО МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ**

Шаркеев Ю.П.<sup>1,2</sup>, Ерошенко А.Ю.<sup>1</sup>, Ковалевская Ж.Г.<sup>2</sup>, Химич М.А.<sup>3</sup>,  
Сапрыкин А.А.<sup>4</sup>, Ибрагимов Е.А.<sup>4</sup>, Глухов И.А.<sup>1</sup>, Уваркин П.В.<sup>1</sup>,  
Бабакова Е.В.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск,  
sharkeev@ispms.tsc.ru

<sup>2</sup>Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск

<sup>3</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск

<sup>4</sup>Юргинский технологический институт ТПУ, Юрга

В работе рассмотрены особенности мультимодальной микроструктуры, сформированной методом послойного селективного лазерного сплавления (СЛС), включающей элементы различного масштабного размера от ультрамелкозернистого (УМЗ) до крупнозернистого (КК) в биоинертном низко модульном сплаве системы Ti-Nb. Для получения образцов методом СЛС был выбран композитный порошок Ti и Nb со средним размером частиц 25 мкм, который получали механической активацией порошковой смеси с

соотношением 60 мас.% Ti и 40 мас.% Nb в планетарной шаровой мельнице АГО-2С.

В результате СЛС были сформированы объемные образцы сплава Ti-Nb с размерами 10x10 мм и толщиной ~ 2,6-2,8 мм. СЛС-образцы имели гомогенный элементный состав. На оптических изображениях в продольном и поперечном сечениях образцов наблюдали зоны крупнозернистой (12-20 мкм) и мелкозернистой структуры (2-8 мкм). Среднее содержание ниобия в сплаве в по всему объему образцов изменяется в небольших пределах 36-38 мас.%. Значения модуля Юнга для сплава находятся в пределах 50-100 ГПа в зависимости от параметров СЛС.

Согласно данным РСА и ПЭМ сплав Ti-Nb имеет двухфазное состояние, которое характеризуется набором структурных элементов в широком масштабном диапазоне. В сплаве присутствует матричная фаза  $\beta$ -ОЦК твердого раствора титана и ниобия и неравновесная мартенситная  $\alpha'$ -фаза, локализованная по границам и внутри зерен  $\beta$ -фазы. Зерна  $\beta$ -фазы имеют повышенное содержание ниобия (до 40 масс.%), тогда как в зернах  $\alpha'$ -фазы наблюдается пониженное содержание ниобия (до 20 масс.%). Такая структура  $\alpha'$ -мартенсита в образцах, получаемых СЛС, имеет несколько морфологических и масштабных особенностей. 1) УМЗ равноосные зерна с размерами 0,1–0,9 мкм по границам зерен матричного  $\beta$ -зерна; 2) мелкозернистые зерна (1-1,5 мкм) пакетного мартенсита, разделенные внутри параллельными рейками на границах матричного  $\beta$ -зерна; 3) мелкозернистые зерна с широким диапазоном поперечных размеров: вытянутые зерна (степень неравноосности ~2-2,5) с размерами более 1 мкм и УМЗ зерна глобулярной формы с размерами 0,3-0,4 мкм внутри и по границам  $\beta$ -зерна; 4) УМЗ колонии линзовидного пластинчатого мартенсита. Разнообразие морфологических особенностей и масштабных размеров позволяет говорить о различных механизмах зарождения мартенсита. Глобулярный и пластинчатый линзовидный мартенсит по границам зерен и в теле  $\beta$ -зерен может формироваться из зоны жидкофазного превращения в результате процессов высокоскоростного нагрева, плавления, кристаллизации и охлаждения, реализуемых в результате СЛС. Мартенсит пакетного строения указывает на его образование в условиях термоупругой деформации в твердой фазе, реализуемый за счет большого градиента температур в зонах кристаллизации и больших внутренних напряжениях, характерных для СЛС-образцов.

Биоинертные низкомолекулярные сплавы Ti-Nb с мультимодальной структурой, включающей элементы различного размерного уровня, изготовленные по технологии СЛС в режиме 3D-печати является перспективными материалами для медицинских применений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке проекта РНФ №15-19-00191.*

## **МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ** **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

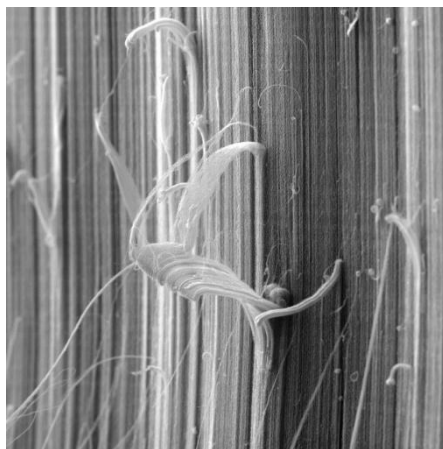
### **ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТОВ С РАЗЛИЧНО ОРИЕНТИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ**

Воробьева Е.А.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*vorkate89@mail.ru*

В работе рассматривается влияние включения различного вида углеродных нанотрубок на анизотропию проводимости полимерного композитного материала. В качестве полимерной матрицы используется эпоксидная смола, а наполнителем служат как коммерческие неориентированные углеродные нанотрубки, так и полученные на установке пиролитического газофазного осаждения массивы вертикально ориентированных углеродных нанотрубок (УНТ). В работе показано, что при добавлении небольшого количества УНТ композит становится проводящим (электропроводность возрастает на порядки), а теплопроводность увеличивается в разы именно с ориентированными нанотрубками.



Для анализа влияния контактного теплового сопротивления между УНТ и эпоксидной смолой было проведено моделирование процесса теплопередачи в пакете Comsol Multiphysics. Целью проведения математического моделирования было проанализировать результаты эксперимента по измерению теплопроводности материала методом лазерной вспышки. Сопротивление на границе УНТ-полимер оказывает

влияние на теплопроводность композита. Преимущество композитов с массивом ориентированных УНТ: нанотрубки охватывают всю толщу полимера в направлении оси ориентирования, обеспечивая тем самым прямой путь для переноса теплоты через композит.

Изображение ориентированных углеродных нанотрубок, полученное с помощью сканирующего электронного микроскопа LYRA3 TESCAN НИИЯФ МГУ.

## **ВЕКТОРНО-ИНВАРИАНТНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА АТОМА УГЛЕРОДА В ГРАФЕНЕ, УЧИТЫВАЮЩЕЕ ИЗГИБНУЮ ЖЕСТКОСТЬ**

Окадьев Р.С.<sup>1</sup>, Зубко И.Ю.<sup>1</sup>

*Пермский национальный исследовательский политехнический университет,  
Пермь, okatjevrs@gmail.com*

Графен — двумерный углеродный материал с гексагональной решеткой, свойства которого в последнее десятилетие интенсивно изучаются как экспериментально, так и теоретически. Это связано с интересом к его уникальным механическим характеристикам и необходимостью прогнозировать свойства композиционных материалов, армированных углеродными нанотрубками и другими наночастицами со структурой графена. Подходы механики микронеоднородных материалов опираются на понятия сплошной среды и не всегда применимы к наночастицам. Экспериментальное определение механических свойств наночастиц также не всегда возможно. Альтернативой является дискретно-атомистическое моделирование поведения наночастиц при различных воздействиях.

Для описания ковалентной связи атомов углерода в графене, находящихся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации, используется множество различных подходов — от задания специальных межатомных потенциалов до описания ковалентной связи с помощью системы стержней. Но в большинстве работ не удается получить совпадение расчетных значений упругих модулей графена с экспериментальными данными. Классические двухчастичные потенциалы в ряде случаев позволяют достаточно точно описать упругие модули листа графена в его плоскости, например, когда часть потенциала, отвечающая за описание отталкивания атомов, берется в расчет для всех возможных пар атомов образца графена, а часть потенциала, описывающая притяжение атомов, учитывается только для соседних атомов, объединенных ковалентной связью. Но даже такая модификация дает заниженные значения изгибной жесткости, для корректного прогнозирования которой требуется явным

образом учитывать в потенциале строение ковалентной связи атомов углерода в графене и ее локальную жесткость на изгиб. Для этого в работе с помощью инвариантов системы трех векторов, задающих направления ковалентных связей выбранного атома, строится новый потенциал, учитывающий структуру  $sp^2$ -гибридизованной оболочки атома углерода в графене и содержащий независимый энергетический параметр, который отвечает за изгиб связей. Полученный потенциал позволяет получать реалистичные значения изгибной жесткости графена. Указанные инварианты системы трех векторов содержат три скалярных произведений каждого вектора на себя (квадраты длин связей), попарные скалярные произведения векторов (содержат косинусы углов между направлениями связей), их смешанное произведение. Последняя величина для плоского слоя дает ноль, при выходе атома из плоскости слоя графена отлична от нуля. С учетом строения группы симметрии графена строится потенциал атома углерода в графене как функция введенных инвариантов, обладающая симметрией листа графена. Для учета изгибной жесткости вводится слагаемое потенциала, содержащее четную степень смешанного произведения векторов, обеспечивающее минимум потенциальной энергии в плоской конфигурации слоя графена.

С помощью введенного потенциала получены точные выражения для упругих модулей и изгибной жесткости графена с помощью вторых производных от удельной потенциальной энергии деформированного образца по параметрам деформирования и кривизне слоя в различных направлениях при стремлении текущей конфигурации к отсчетной конфигурации. Окончательно эти выражения представляются в виде конечных сумм соответствующих слагаемых потенциала, вычисляемых в недеформированной конфигурации листа графена. Полученные формулы позволяют избежать процедуры численного дифференцирования в текущей конфигурации и получать оценки упругих свойств графена с помощью более эффективных вычислительных процедур.

*Работа выполнена в рамках задания № 2014/152 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части госзадания Минобрнауки РФ (код проекта — 1911).*

## РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В МАССИВАХ ВЕРТИКАЛЬНО ОРИЕНТИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ВДОЛЬ НАПРАВЛЕНИЯ РОСТА

Букунов К.А.<sup>1</sup>, Чеченин Н.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Физический факультет, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва,  
bukunov.kirill@physics.msu.ru

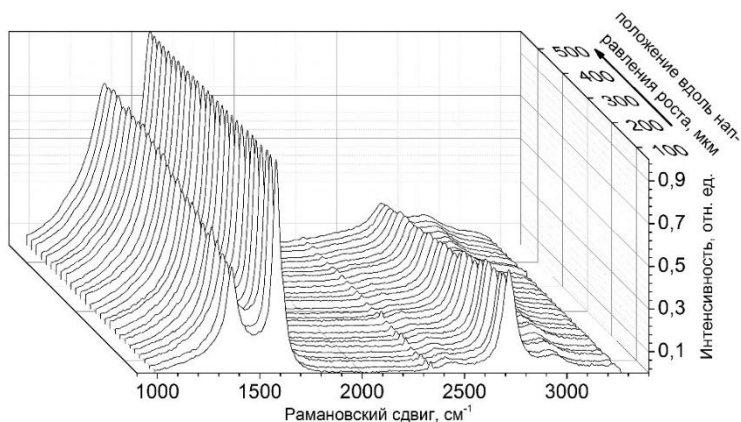
<sup>2</sup>НИИ ядерной физики имени Д. В. Скобельцына МГУ, Москва,  
nchechenin@yandex.ru

Массивы вертикально ориентированных многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ), полученные методом пиролитического газофазного осаждения, были исследованы методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). Ввиду уникальности, как объёмного наноматериала, и возможности прикладного использования, массивы вертикально ориентированных МУНТ являются перспективным объектом для инновационных технологий. В связи с этим особую важность имеет развитие методов получения массивов МУНТ с высокой степенью упорядоченности структуры, а также методов неразрушающего контроля степени упорядоченности структуры на микроуровне.

Метод спектроскопии КРС чувствителен к наличию дефектов в структуре  $sp^2$ -углеродных материалов, что позволило выявить неоднородное распределение упорядоченности структуры массивов вертикально ориентированных МУНТ вдоль направления их роста. Установлено статистически закономерное изменение спектров КРС в зависимости от расположения локальной пространственной области (ЛПО,  $\sim 1$  мкм) на поверхности массивов вдоль направления их роста. Разложение спектров на компоненты и последующий анализ их зависимостей от расположения ЛПО, а также анализ их взаимокорреляций, позволил выявить типы дефектов и количественно оценить изменение концентрации дефектов вдоль направления роста массивов. На основе полученных данных сделаны предположения о природе формирования дефектов в МУНТ.

В работе также обсуждаются фундаментальные аспекты интерпретации особенностей спектров КРС МУНТ по отношению к спектрам других  $sp^2$ -углеродных наноматериалов, а также связь данных особенностей с распределением дефектов. Предложен метод комплексного графического представления спектральных особенностей МУНТ с целью развития стандарта для эмпирической классификации и сравнения структуры различных образцов данного объёмного наноматериала с помощью спектроскопии КРС.





Данные, полученные в результате исследования, могут быть полезными как в развитии фундаментальных представлений о механизме роста МУНТ, так и в практических приложениях использования массивов МУНТ в качестве армирующего компонента нанокompозитов.

## СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ИНВЕРТИРОВАННЫХ ОПАЛОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ АНТРАЦЕНА

Сухинина Н.С.<sup>1</sup>, Масалов В.М.<sup>1</sup>, Зверькова И.И.<sup>1</sup>, Ходос И.И.<sup>2</sup>,  
Емельченко Г.А.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черногoловка

<sup>2</sup>Институт проблем технологий микроэлектроники и особо чистых  
материалов РАН, Черногoловка  
suhinina@issp.ac.ru

Портативные микроэлектронные устройства требуют быстродействующего источника энергии. В этом качестве суперконденсаторы обладают рядом преимуществ: высокой мощностью тока, длительным жизненным циклом и способностью быстрой перезарядки. Производительность суперконденсатора определяется главным образом материалом, из которого изготавливаются электроды. Электроды на основе углерода в сочетании с оксидами металлов ( $\text{MnO}_2$ ,  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{NiO}$  и др.), обладая так называемой «псевдоёмкостью», позволяют достичь плотности энергии аккумуляторных батарей и плотности мощности конденсаторов с двойным электрическим слоем.

В настоящей работе представлены результаты исследований по синтезу, структуре и электрохимическим свойствам углеродных



инвертированных опалоподобных наноструктур, поверхность которых модифицирована оксидом и сульфидом никеля.

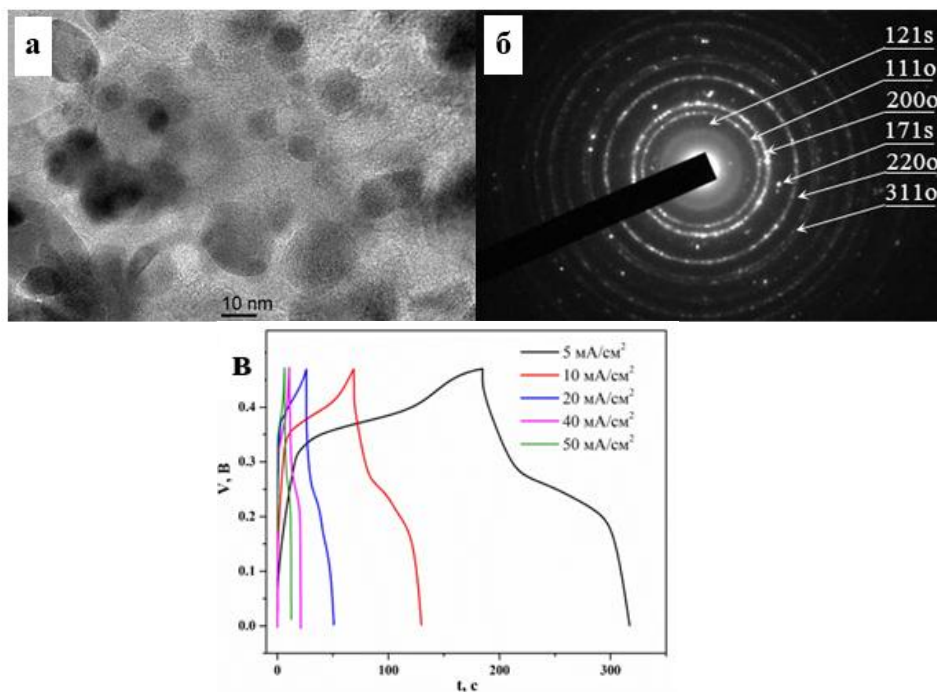


Рис. 1. ПЭМ-изображение (а) и электронная дифракционная картина (б) углеродной структуры на основе антрацена, модифицированной соединениями никеля, (s – фаза  $\text{Ni}_7\text{S}_6$ , o – фаза  $\text{NiO}$ ) и заряд-разрядные гальваностатические кривые для электродов из композита при различных плотностях тока (в).

Углеродные наноструктуры с решёткой инвертированного опала получали методом темплатов, обладающего наибольшими возможностями по контролю и управлению пористой системой материала. Шаблон использовали гелеподобные матрицы, образованные сферическими частицами аморфного диоксида кремния диаметром 25 нм. Для введения углерода в матрицу  $\text{SiO}_2$  в качестве прекурсора использовали антрацен. Соединения никеля для модифицирования поверхности углеродных структур синтезировали из водного раствора сульфата никеля  $\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$  с добавлением мочевины  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ .

Конечный материал характеризовался с помощью рентгеноструктурного анализа, сканирующей и высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (рис. 1), методом ВЕТ, проведены измерения электрохимических характеристик при использовании композитов в качестве электродного материала.

Исследования композитов с помощью дифракции рентгеновских лучей показали наряду с графитоподобным наноуглеродом и кристаллическим оксидом никеля фазы сульфидов никеля, что также подтверждается электронной дифракцией, полученной с помощью высокоразрешающего просвечивающего микроскопа. Площадь удельной поверхности пор исходных углеродных структур, полученных с использованием антрацена, составила  $260 \text{ м}^2/\text{г}$ , а конечного композита уменьшилась до  $179 \text{ м}^2/\text{г}$ . Конденсатор с композитом показал удельную ёмкость –  $184 \text{ Ф/г}$  при плотности тока  $5 \text{ мА/см}^2$ . Анализ кривых заряд-разряд позволяет сделать вывод, что существенный вклад в удельную ёмкость конденсатора с композитами в качестве электродов вносят фарадеевские реакции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (Грант № 16-29-06164).*

## **СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА**

Голиков А.Н.<sup>1</sup>, Борисова Р.В.<sup>2</sup>, Охлопкова Т.А.<sup>3</sup>

*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск  
a.golikovchem@mail.ru, raya\_nazarova\_borisova@mail.ru, botanya05@mail.ru*

Одной из актуальных проблем в современное время является улучшение свойств полимерных нанокompозитов ПНК, которые постепенно вытесняют из ряда областей применения традиционные материалы. Это происходит благодаря целому ряду уникальных специфических свойств, к которым относятся высокие прочностные характеристики, повышенная износостойкость, низкий коэффициент трения, химическая стойкость, а также высокая морозоустойчивость [1]. В настоящее время, одной из основных проблем получения ПНК остается агломерирование наночастиц (НЧ) наполнителя, вследствие чего нарушается гетерогенность всей системы.

Целью данной работы является разработка ПНК с улучшенными эксплуатационными свойствами на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и неорганических керамических нанонаполнителей: нитридов алюминия и кремния. Выбор СВМПЭ в

качестве полимерной матрицы основан на его способности сохранять высокие механические и триботехнические свойства при низких и криогенных температурах.

В качестве объектов исследований были использованы СВМПЭ марки Ticona GUR 4120 и 4022 с молекулярной массой 5 млн. г/моль, и нанопорошки сферических нитридов алюминия и кремния (Emfutur Technologies, Берлин). Введение наполнителей в полимер проводили разными способами, путем смешения в лопастном смесителе, совместной механической активации в планетарной шаровой мельнице, жидкофазное смешение компонентов под непрерывным воздействием ультразвуковых колебаний. Полимерные нанокомпозиты (ПНК) получали методом горячего прессования полимеров. Содержание наполнителей варьировали от 0,05 до 2 масс. %.

Зарегистрировано значительное повышение деформационно-прочностных характеристик для всех образцов даже при малых степенях наполнения (0.1 – 0.5 масс.%) и некоторое их снижение с увеличением содержания НЧ. Это может быть объяснено диспергированием агломератов НЧ и усилением адгезионного взаимодействия в граничных областях полимер-наполнитель. Зарегистрировано улучшение триботехнических характеристик ПНК в 1,5 - 2 раза по сравнению с исходным СВМПЭ. Эффективность диспергирования и адсорбции НЧ на поверхности СВМПЭ оценивалась на основании микрофотографий, полученных методом РЭМ (рис.1).

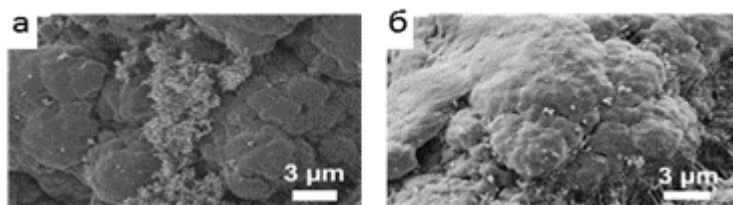


Рис.1. Исследование поверхности СВМПЭ и адсорбированных на ней НЧ нитрида алюминия: а-лопастное смешение, б- УЗ-обработка

Разработаны новые материалы, характеризующиеся высокой износостойкостью, повышенной эластичностью и прочностью для узлов трения транспортных средств и технологического оборудования, эксплуатируемых в условиях холодного климата.

### Литература

1. Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными соединениями. Якутск: ЯФ Изд-ва СО РАН, 2003. 224 с.

**СИНТЕЗ ПОРИСТОГО МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНОГО  
НАНОКОМПОЗИТА FeCo/C НА ОСНОВЕ ИК-  
ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА**  
Васильев А.А.<sup>1</sup>, Жилиева Н.А.<sup>2</sup>, Дзидзигури Э.Л.<sup>1</sup>, Муратов Д.Г.<sup>2</sup>  
<sup>1</sup>НИТУ«МИСус», Москва, raver.vasiljev@mail.ru

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

В настоящее время актуальной задачей как в научном, так и в прикладном аспектах является разработка новых методов синтеза металл-углеродных нанокompозитных материалов с заданными свойствами. Металл-углеродные нанокompозиты проявляют уникальные физико-химические свойства, вследствие чего такие материалы могут быть использованы в качестве катализаторов, газовых сенсоров, носителей лекарственных веществ при направленной магнитно-управляемой доставке их в орган-мишень, способны поглощать электромагнитное излучение [1 – 3].

В данной работе предложен новый метод формирования металл-углеродных нанокompозитов с высокопористой углеродной матрицей и биметаллическими наночастицами Fe-Co. Особенность метода заключается в одностадийном процессе синтеза углеродной матрицы, ее активации и формирования биметаллических наночастиц. Металл-углеродные нанокompозиты синтезировали путем ИК-пиролиза прекурсора на основе поливинилового спирта (ПВС) и металлсодержащих соединений в присутствии гидроксида калия. Прекурсор готовили путем совместного растворения в воде ПВС,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Концентрация ПВС в воде составляла 5 % масс., суммарная концентрация металлов – 10 % масс. от полимера, соотношение металлов Fe : Co = 1 : 1.

Пористую структуру образцов исследовали при измерении изотерм адсорбции-десорбции азота при 77 К. Показано, что в результате ИК-отжига ПВС в присутствии КОН в интервале температур 600 – 900 °С наибольшая удельная площадь поверхности достигает 1782 м<sup>2</sup>/г при 800 °С. При активации прекурсора в присутствии металлов удельная поверхность снижается до 500 м<sup>2</sup>/г.

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что во всем температурном интервале синтеза в образцах происходит формирование твердого раствора FeCo. Присутствие КОН приводит к формированию фазы металлического Co.

Размеры и морфология металлических наночастиц были оценены с помощью ПЭМ. Наночастицы имеют форму, близкую к сферической и распределены в углеродной матрице.

1. Куликова М.В., Земцов Л.М., Сагитов С.А. // Химия твердого тела. 2014. № 2. С. 32 – 38.
2. Захаров Ю.А., Пугачев В.М., Попова А.Н. // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2013. Т. 77. № 2. С. 164 – 167.
3. Afghahi S., Shokuhfar A. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2014. V. 370. P. 37 – 44.

## **СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МДО-ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА СПЛАВЕ АК9 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ШУНГИТОВОГО НАНОУГЛЕРОДА**

Комаров А.И., Комарова В.И., Золотая П.С.

*Объединенный институт машиностроения НАНБ, Минск, Беларусь,  
al\_kom@tut.by*

Исследовано влияние шунгитового нанокремнеуглерода (ШУ) на процесс микродугового оксидирования (МДО), толщину и микротвердость керамических покрытий (КП), созданных на силумине АК9. Микроплазменная обработка проводилась в анодно-катодном режиме с применением силикатно-щелочного электролита – базового (4 г/л  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , 2 г/л  $\text{KOH}$ ) и модифицированного ШУ с концентрацией 250 мг/л, 500, 750 мг/л. ШУ представляет собой природный материал, главной характеристической особенностью которого является дифильность [1], поэтому в электролитах для МДО проявляет свойства, подобные ПАВам, что является важным фактором для этого процесса.

На рис. 1, а, б в качестве примера приведены сравнительные микроструктуры КП, полученные на поверхности силумина АК9 без добавок и с добавлением в электролит ШУ с концентрацией  $C=750$  мг/л. Видно, что участие ШУ в МДО-процессе интенсифицирует его, что непосредственно следует из роста толщины в 2,4 раза (с 80 до 190 мкм).

Подобный результат получен ранее для покрытий на сплаве АК12М2МгН [2], а также при модифицировании КП нанокремнеуглеродами детонационного синтеза [3]. Установлено, что состав покрытия на сплаве АК9 представлен оксидами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд),  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$  (муллит). Показано, что модифицирование ШУ покрытия на сплаве АК9, как и в случае эвтектического силумина АК12М2МгН, приводит к увеличению в составе КП корунда в 2–3 раза и обеспечивает достижение уровня микротвердости  $H_{\mu}$  покрытия, равной 24 ГПа (для концентраций  $C = 500$  и 750 мг/л), что в 1,7 раза превышает значения этой величины для покрытия, полученного в базовом электролите.

Наибольшее количество корунда и, как следствие, повышенные прочностные свойства КП достигаются при концентрации шунгитового

нанюглерода, равной 750 мг/л, что дает основание для применения КП на силумине с добавкой ШУ, равной этой концентрации, обеспечивающей прочностные свойства керамических покрытий, значительно превышающие свойства немодифицированных покрытий.

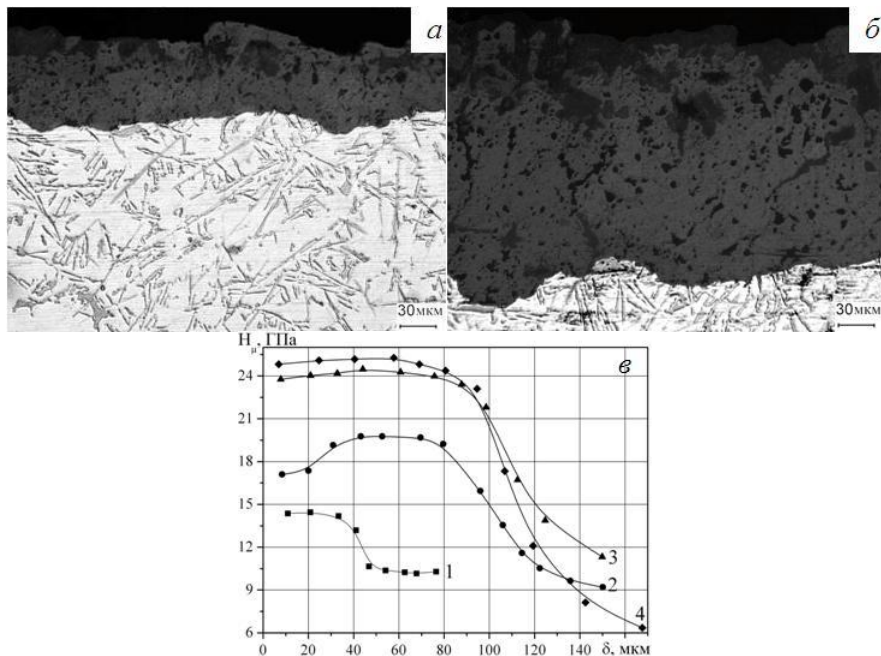


Рис. 1. Микроструктура КП без ШУ (а) и с его добавкой (750 мг/л, б);  
распределение микротвердости по толщине покрытий (в): 1 – без  
добавок, 2 – 250 мг/л, 3 – 500, 4 – 750 мг/л

### Литература

1. Рожкова, Н.Н. Нанюглерод шунгитов / Н.Н. Рожкова. – Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2011. – 100 с.
2. Комаров, А.И. Повышение толщины и микротвердости МДО-покрытий на силумине в электролитах с добавками шунгитового углерода / А.И. Комаров, П.А. Витязь, В.И. Комарова, Н.Н. Рожкова П.С. Золотая // IX Междунар. науч. конф. «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах». – Минск, 2016. – С.14-20.
3. Нанюалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П.А. Витязь, В.И. Жорник, А.Ф. Илющенко и др. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 381 с.

## НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН С ПОВЫШЕННОЙ ОГНЕСТОЙКОСТЬЮ

Гадельшин Р.Н., Гиматдинова Г.Р., Курбангалеева А.Р.,  
Хакимуллин Ю.Н.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, gasrail@yandex.ru*

Известно, что для создания полимерных нанокомпозиов используют природные неорганические структуры на основе слоистых алюмосиликатов – монтмориллонита (органобентонита). При этом может достигаться улучшение целого комплекса свойств. Нанокомпозиы с улучшенными свойствами могут быть получены в случае интеркаляции или эксфолиации органобентонита в среде полимера. При этом существенно улучшаются барьерные свойства, термостойкость и огнестойкость полимерных композиций.

По результатам изучения эффективности органобентонитов в резинах на основе силоксановых резин было установлено, что их введение приводит к повышению модуля при 100% удлинении и эластичности при некотором снижении относительного удлинения и твердости при сохранении или даже некотором повышении прочности. Произошедшие процессы интеркаляции привели к снижению степени набухания в растворителях и улучшению термических свойств.

Результаты термогравиметрического и дифференциально-термического анализа, а также дифференциально-сканирующей калориметрии показали, что у резин, увеличение содержания органобентонита до 5 мас.ч. приводит к смещению температуры начала деструкции в высокотемпературную область, в среднем с 320 до 380 °С.

Результаты термического старения резин при повышенных температурах 250°С -350°С подтвердили повышение стойкости модифицированных силоксановых резин к термоокислительному старению. Изучалось влияние органобентонитов на огнестойкость силоксановых резин. Было установлено, что введение органобентонита в резины содержащие антипирены позволяет заметно повысить стойкость таких резин к открытому пламени, что достигается за счет осложненной диффузии летучих продуктов разложения из резины, замедления термоокислительных процессов, а также в результате происходящих процессов коксообразования. Важно отметить, что силоксановые резины, содержащие органобентониты, обладают самозатухающими свойствами после длительного воздействия огня, а кислородный индекс таких резин достигает 60.

Таким образом, установлено, что введение органобентонитов в силоксановые резины позволяет существенно повысить термостойкость и огнестойкость что позволяет расширить диапазон их использования.



## ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА И НАНОАЛМАЗНОЙ ШИХТЫ

Лебедев О.В.<sup>1,2</sup>, Стрельцов Д.Р.<sup>2</sup>, Гончарук Г.П.<sup>2</sup>, Куркин Т.С.<sup>2</sup>,  
Кеचेкян А.С.<sup>2</sup>, Облонкова Е.С.<sup>2</sup>, Голубев Е.К.<sup>2</sup>, Озерин А.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова  
РАН, Москва  
oleg.lebedev@phystech.edu

Для исследования эффекта влияния наноразмерного наполнителя на износостойкость и трибологические характеристики полимерных композиционных материалов, были наработаны опытные партии полимер-наноалмазных композитов с объемной модификацией (смешение в экструдере) полипропиленовой (ПП) полимерной матрицы частицами наноалмазной шихты (НШ) детонационного синтеза (производства ЗАО «Электрохимприбор», г. Лесной, Россия) и исследованы их физико-механические свойства.

Трибологические испытания нанокомпозитов в виде дисков проводили на испытательной машине Т-01М (pin-on-disk) без смазки (сухое трение), при нагрузке 10 Н (давление  $5 \cdot 10^5$  Па). Диаметр цилиндрического пальца 5 мм, радиус трека 25 мм, скорость 0.8 м/с, время испытания - 8 часа (пробег 23 км), контртело - сталь 20Х13НRC45. Измеряли коэффициент трения, температуру в зоне контакта, величину износа.

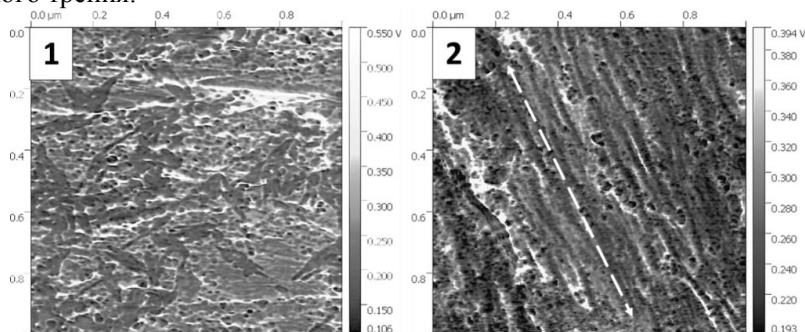
Установлено, что модификация ПП матрицы введением НШ приводит к многократному уменьшению ее износа, по сравнению с немодифицированной ПП матрицей. Регистрируемого износа металлического контртела при таких испытаниях не обнаружили.

Найдено, что значительное уменьшение износа модифицированной матрицы в процессе испытаний наблюдается уже при небольшом содержании НШ в композите (менее 1 мас. %). Одновременно с этим, резко повышаются температура контакта контртела с полимером при трении, а также коэффициента трения (более чем в 2 раза). Последующее увеличение содержания НШ, вплоть до некоторого порогового значения содержания НШ (~19 мас. %), сопровождается незначительным изменением значений этих характеристик. После превышения порогового содержания НШ, температура контакта и значение величины коэффициента трения возвращаются к значениям, характерным для немодифицированной ПП матрицы.

Исследование методом АСМ поверхности образцов до и после испытаний выявило образование структур, содержащих жесткие частицы НШ и ориентированных в направлении истирания (см. рисунок), что



позволяет качественно объяснить наблюдаемое уменьшение износа модифицированной поверхности композита при испытаниях в режиме сухого трения.



Изображения модифицированной (содержание АШ - 35% масс.) поверхности образца композита: 1 - до испытания, 2 - после испытания. Направление истирания указано стрелкой.

*Работа выполнена при финансовой поддержке ПФИ ОХНМ РАН № 2.*

## ОБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ НАНОГИБРИДОВ НА ОСНОВЕ БИОСОВМЕСТИМОГО ГИДРОКСИАПАТИТА КАЛЬЦИЯ И НАНО- И МИКРОУГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ (УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ОКСИД ГРАФЕНА, УГЛЕВОЛОКНО)

Цыгановкина Е.В.<sup>1</sup>, Захаров Н.А.<sup>1</sup>, Ежова Ж.А.<sup>1</sup>, Коваль Е.М.<sup>1</sup>, Орлов М.А.<sup>1</sup>, Демина Л.И.<sup>2</sup>, Алиев А.Д.<sup>2</sup>, Киселев М.Р.<sup>2</sup>, Матвеев В.В.<sup>2</sup>, Шелехов Е.В.<sup>3</sup>, Захарова Т.В.<sup>1</sup>, Ткачев А.Г.<sup>4</sup>, Кузнецов Н.Т.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова РАН, Москва, zakharov@igic.ras.ru

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Ali\_Aliev@mail.ru

<sup>3</sup>НИТУ «МИСус», Москва, radish13@yandex.ru

<sup>4</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов, gnpr-tstu@yandex.ru

Углеродные материалы (УМ) в последние годы все более широкое применение в машиностроении, электронике, строительстве и медицине. Углеродные волокна (УВ) микронных размеров обладают уникальным комплексом свойств: высоким модулем упругости, специфическими тепло-, электрофизическими и сорбционными свойствами. Это стимулирует все

более широкое внедрение композиционных материалов (КМ) на их в самых ответственных, наукоемких отраслях науки и техники.

Оксид графена (ГО) является аллотропной формой углерода, характеризуется двумерной структурой и состоит из одного или нескольких слоев гексагональной кристаллической решетки атомов углерода с  $sp^2$ -гибридизацией. Перспективы использования ГО для получения КМ медицинского назначения и растущее применение ГО в промышленности делают актуальной задачу определения особенностей его взаимодействия с нативными тканями, в частности, с костной тканью.

Углеродные нанотрубки (УНТ) близки по размерам волокнам коллагена нативной кости. Их плотность значительно ниже плотности титана и стали, применяемых для замены кости, и близка к плотности графита. Прочностные характеристики УНТ предположительно могут способствовать улучшению механических характеристик поврежденной кости и созданию костных имплантатов на основе УНТ и биосовместимых фосфатов кальция.

Гидроксиапатит кальция ( $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ , ГА) является основной неорганической компонентой костной ткани. Благодаря высокой биосовместимости и биоактивности ГА широко используется в медицине в качестве материала имплантатов и в костном инжиниринге. Стехиометрический нанокристаллический ГА (НКГА) представляет собой кристаллохимический аналог неорганической компоненты минерализованных тканей млекопитающих и служит модельным объектом для изучения влияния различных факторов на физико-химические и медико-биологические характеристики неорганической компоненты костной и зубной тканей. Создание КМ на основе ГА и нано- и микроразмерных УМ представляется перспективным подходом для улучшения механических характеристик имплантатов на основе ГА и оценки возможного влияния ГО на минерализованные нативные ткани.

В настоящем сообщении приведены данные о взаимодействии нано- и микроразмерных УМ с аналогом неорганической компоненты костной ткани млекопитающих – ГА и осуществлен подход симуляции биоминерализации ГА в присутствии нано- и микроразмерных УМ в качестве контаминанта при их совместном осаждении с солями кальция и фосфора из водных растворов.

Показано, что даже незначительное содержание нано- и микроразмерных УМ в составе КМ ГА/УМ способно существенным образом оказывать влияние на размеры, габитус и растворимость НКГА в составе КМ. Установлено также, что перечисленные характеристики связаны с условиями синтеза КМ, способами получения и функционализации УМ.

## СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ СЛОЕВ TiN-Cu КОМБИНИРОВАННЫМ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ И ВАКУУМНО-ДУГОВОГО ИСПАРЕНИЯ

Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Смирнягина Н.Н.

*Институт физического материаловедения СО РАН, Улан-Удэ  
dmitriyzak@mail.ru*

В данной работе предлагается подход создания композитных покрытий TiN-Cu путем сопряжения двух газоразрядных процессов в конструкции вакуумной установки. Реализация этого подхода открывает возможность контролируемого внесения малых концентраций меди в наращиваемое покрытие. Это является крайне важным, т.к. микротвердость и трещиностойкость покрытий, в определенной мере зависят от концентрации примесной компоненты, меди. Для процесса осаждения была произведена реконструкция типовой вакуумной установки ВУ-1Б путём компоновки в вакуумную камеру планарного магнетрона на боковую стенку камеры. Формирование покрытия TiN-Cu происходило при одновременном вакуумно-дуговом испарении титана в азотсодержащей плазме и ионно-плазменном распылении медной мишени.

Для исключения влияния материала подложки на структуру композитного слоя TiN-Cu, в качестве подложек использовались пластины плавленого кварца (аморфный SiO<sub>2</sub>) толщиной 1 мм. Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре Phaser 2D Bruker (Cu<sub>Kα</sub> - излучение). Микроструктуру слоев исследовали на микроскопе МЕТАМ РВ-22. С помощью сканирующего атомно-силового микроскопа Multi Mode 8 изучали топологию и строение поверхности покрытия.

Композитные слои были сформированы при различных технологических параметрах. Сначала, путем оптимизации технологических параметров были получены плотные поликристаллические покрытия TiN со столбчатыми кристаллитами, ориентированными по плоскости (111) перпендикулярно поверхности образца. Слои толщиной до 1 мкм состоят из TiN с ГЦК решеткой ( $a = 0,4310 \pm 0,05$  нм). Хотя по данным РФА в покрытиях не фиксируется появление  $\alpha$ -Ti и  $\beta$ -Ti в качестве примесных фаз, наблюдается капельная фаза размером до 700-800 нм. Затем, осаждение TiN проводили в парах меди, тем самым обеспечивая формирование композитного покрытия, содержащего нитрид титана.

Путем снижения тока дугового разряда при испарении титана и удаления подложек от катода испарителя на определенное расстояние, были получены слои композита с увеличенным содержанием в слое меди.

Подложка оказывалась в области прямой видимости из зоны интенсивного ионного распыления мишени магнетрона. Согласно РФА (рис. 1) в слое композита присутствуют рефлексы отражений нитрида титана. Кроме того, на рентгенограмме можно наблюдать рефлексы меди, интенсивность которых варьируется от 10%. Строение поверхности слоя композита TiN-Cu представлено на рис. 2

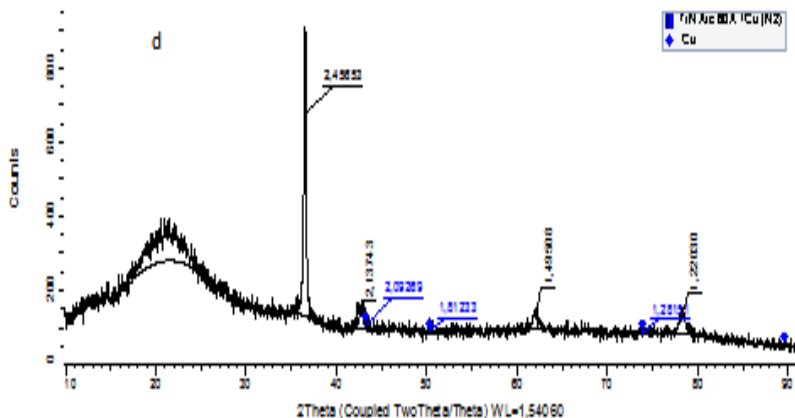


Рис. 1. Рентгенограмма покрытия TiN-Cu

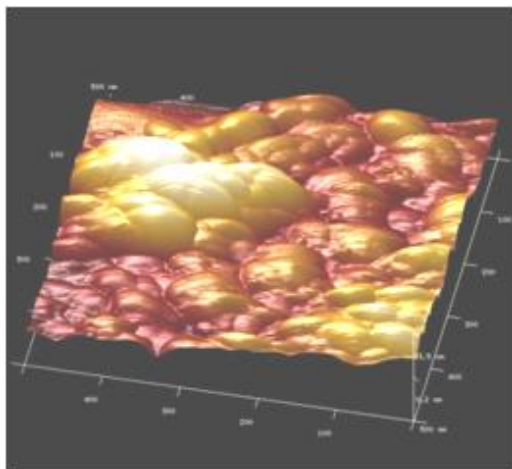


Рис. 2. Строение поверхности покрытия TiN-Cu

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 15-48-04086-р\_сибирь\_а).*

**СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ТОНКОЛИСТОВОГО ПРОКАТА ИЗ ВЫСОКОПРОЧНОГО  
АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Zn-Mg-Ni-Fe**

Шуркин П.К.<sup>1</sup>, Белов Н.А.<sup>1</sup>, Акопян Т.К.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>НИТУ «МИСИС», Москва

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН, Москва  
pa.shurkin@yandex.ru, nikolay-belov@yandex.ru, nemiroffandtor@yandex.ru

В данной работе описан результат получения тонколистового проката из алюминиевого сплава  $Al_{60}Ni_{5}Zn_{10}Mg_{10}Fe_{5}$  со структурой типа «естественный композит». Следует отметить, что наличие в составе железа делает материал уникальным из-за возможности применения вторичного сырья при его получении. Эвтектическая реакция  $L \rightarrow (Al) + Al_3FeNi$ , формирует композитную структуру с алюминидом по границам дендритных ячеек твердого раствора алюминия. Сфероидизация алюминидов после отжига благоприятно сказывается на технологической пластичности сплава при прокатке.

Объектом исследования был сплав АЦ6Н0,5Ж в виде слитков с размерами 15х60х180 мм. Выплавка сплава осуществлялась в индукционной печи ППИ 0,017. Химический анализ проводился на спектрометре ARL 4460 (табл. 1).

Таблица 1. Химический состав модельного сплава АЦ6Н0,5Ж

| Сплав    | Содержание легирующих элементов, масс. % |       |       |       |       |       |       |       |           |
|----------|------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----------|
| Al6H0,5Ж | Zn                                       | Mg    | Ni    | Fe    | Cu    | Zr    | Si    | Ti    | Al        |
|          | 6,489                                    | 2,596 | 0,772 | 0,443 | 0,255 | 0,158 | 0,077 | 0,004 | остальное |

Слитки после гомогенизации подвергались горячей прокатке до толщины 2 мм. Далее проводился промежуточный отжиг, и проводилась прокатка на вальцах до толщины 0,5 мм. Полученные листы термически обрабатывали по режимам Т и Т1. Микроструктуру образцов, а также тонкую структуру изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа TESCAN VEGA 3 и просвечивающего электронного микроскопа JEM2100, соответственно.

Структура слитка перед прокаткой (рис. 1а) имеет дисперсный вид, который преобразуется после обработки давлением в композитную структуру с равномерно распределенными частицами  $Al_9FeNi$ . При этом склонность к образованию зернограницных выделений после старения пропадает (в отличие от сплавов типа В96) (рис. 1в), что благоприятно сказывается на характере разрушения материала (рис. 1г).

Испытания на одноосное растяжение показали, что листы из сплава АЦ6Н0,5Ж в состоянии Т имеет прочность выше 400 МПа и

пластичность 8%. В состоянии Т1 данные показатели составляют 535 МПа и 2%.

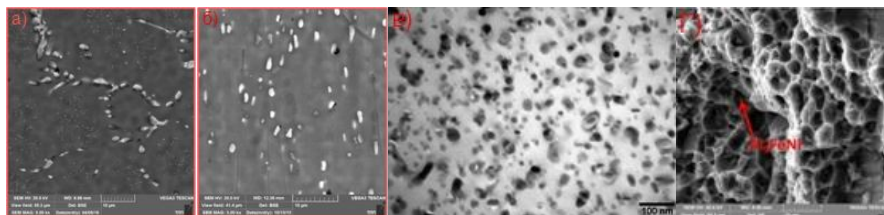


Рисунок 1. Микроструктура слитка после гомогенизационного отжига(а), структура после прокатки(б), тонкая структура(в) и фрактограмма(г) после термообработки по режиму(Т1)

*Тезисы подготовлены в рамках Соглашения №14.578.21.0039 (уникальный идентификатор проекта RFMEFI57814X0039) о предоставлении субсидии Минобрнауки России в рамках реализации ФЦП "Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014 - 2020 годы", а также гранта Президента Российской Федерации для поддержки ведущих научных школ РФ НШ-9899.2016.8*

## **МЕХАНИЗМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АМОРФНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Al-Y ПРИ ДЕФОРМАЦИИ И ТЕРМООБРАБОТКЕ**

Першина Е.А., Аронин А.С., Абросимова Г.Е., Матвеев Д.В.

*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка  
pershina@issp.ac.ru*

В последнее время системы аморфных сплавов на основе Al с добавлением редкоземельных элементов рассматривают как класс легких и высокопрочных материалов. Комбинация различной доли аморфной и нанокристаллической структур в таких материалах позволяет варьировать уровень механических характеристик таких сплавов.

В последнее время для создания композитной структуры в аморфных, в том числе и алюминиевых сплавах, применяют такой перспективный метод, как интенсивная пластическая деформация (ИПД). Механизм нанокристаллизации аморфных сплавов в процессе пластической деформации широко исследуется и обсуждается. В частности, вопрос о причине зарождения и роста нанокристаллов в деформируемом материале до сих пор является спорным.

В данной работе исследовался заэвтектический аморфный сплав на основе алюминия с добавлением иттрия:  $Al_{90}Y_{10}$ . Целью данной работы было исследовать процесс пластической деформации данного сплава и выяснить, какой фактор играет решающую роль в процессе нанокристаллизации сплава при деформации. Для того, чтобы ответить на поставленный вопрос, планировалось оценить значение коэффициента диффузии Al в продеформированном и недеформированном материале. Основываясь на полученных данных, планировалось сделать вывод о том, достаточно ли увеличения свободного объема, происходящего за счет деформации, для обеспечения процессов зарождения и роста нанокристаллов Al.

При помощи дифференциальной сканирующей калориметрии и метода Киссинджера были получены значения энергии активации для исходного сплава  $Al_{90}Y_{10}$ . Анализ структуры сплава после ИПД методом кручения под высоким давлением позволил определить энергию активации кристаллизации в продеформированной матрице. Считая, что в процессе деформации не происходит разогрева материала, был рассчитан эффективный коэффициент диффузии Al при деформации сплава  $Al_{90}Y_{10}$ . Полученное значение ниже, чем необходимое для образования нанокристаллов, наблюдаемых в эксперименте.

На основании полученных оценок выдвинуто предположение о том, что образование нанокристаллов в процессе деформации обусловлено одновременным влиянием изменением структуры аморфной матрицы и повышением температуры материала. В таком случае, величина разогрева для сплава  $Al_{90}Y_{10}$  составит около  $300^{\circ}C$ .

*Работа выполнена частично при финансовой поддержке РФФИ (проекты №№ 14-42-03566, 16-03-00505, 16-32-00786).*

## РАЗРАБОТКА АЛЮМИНИЕВОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Агуреев Л.Е.<sup>1</sup>, Иванов Б.С.<sup>1</sup>, Костиков В.И.<sup>2</sup>, Еремеева Ж.В.<sup>2</sup>, Бармин А.А.<sup>1</sup>, Лаптев И.Н.<sup>1</sup>, Рудштейн Р.И.<sup>1</sup>, Савушкина С.В.<sup>1</sup>, Канушкин А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСиС», Москва

*trynano@gmail.com*

Снижению себестоимости запусков и повышению энергоэффективности космических аппаратов будет способствовать разработка новых прочных и коррозионностойких композитов [1]. Алюминиевые порошковые материалы сочетают в себе высокую прочность при умеренных нагрузках и температурах до  $350-450^{\circ}C$ ,

технологичность, коррозионную стойкость и низкую стоимость изготовления, что делает их перспективными для ракетно-космической техники нового поколения [2]. В особенности при изготовлении рабочих колёс турбонасосных агрегатов жидкостных ракетных двигателей.

С 2014 года в ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша» совместно с НИТУ «МИСиС» ведётся разработка алюминиевого композиционного материала (АКМ) с добавками керамических наночастиц, а также микропорошков легирующих элементов (Cu, Mg и др.) [3]. Наночастицы, обладая высокой поверхностной энергией, способствуют упрочнению границ зёрен металлов [4], а микролегирование алюминия порошками ряда элементов приводит к твёрдорастворному, дисперсному и дисперсионному упрочнению матрицы [5].

Методом порошковой металлургии с холодным прессованием и спеканием в форвакууме были изготовлены образцы АКМ с добавками различных легирующих элементов. Определён их условный предел текучести (рис. 1).

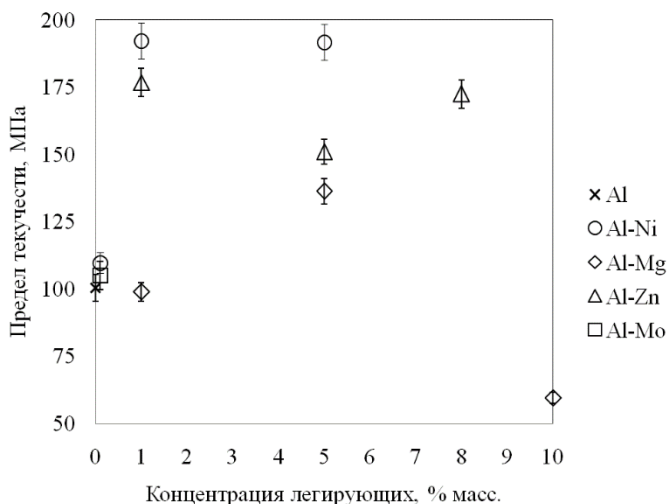


Рис. 1. Условный предел текучести алюминия и его сплавов в зависимости от типа и концентрации легирующих.

### Список литературы

1. Котов А.Н., Агуреев Л.Е., Бармин А.А. и др. Новые наукоёмкие технологии в технике: энциклопедия. Т. 30. Нанотехнологии – новый уровень решения проблем при создании перспективных изделий РКТ. – М.: ЗАО НИИ «ЭНЦИТЕХ», 2011. – 404 с.



2. Иванов Д.А., Ситников А.И., Шляпин С.Д. Дисперсноупрочнённые, волокнистые и слоистые неорганические композиционные материалы. – М.: МАТИ, 2009. -306 с.
3. Агуреев Л.Е., Ризаханов Р.Н., Бармин А.А. и др. Дисперсно-упрочненный композиционный материал на основе алюминиевой матрицы и способ его получения. Заявка на патент РФ №2015116514 от 30.04.2015.
4. Агуреев Л.Е., Костиков В.И., Еремеева Ж.В. и др. Порошковые алюмокомпозиты системы Al – Cu с микродобавками оксидных наночастиц. //Перспективные материалы, №5, 2016. –С. 18-24.
5. Гольдштейн М.И., Литвинов К.С., Бронфин Б.М. Металлофизика высокопрочных сплавов. –М.: Металлургия, 1986. -350 с.

**ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В ПЛЕНКАХ CuTPP и CuTPP/C<sub>60</sub>, СОЗДАНЫХ В КВАЗИРАВНОВЕСТНЫХ УСЛОВИЯХ**  
Елистратова М.А., Романов Н.М., Захарова И.Б.

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург*

Процессы самоорганизации в порфиринах представляют большой интерес в прикладной фотонике и оптоэлектронике, как материалы для создания органических светоизлучающих приборов, сенсоров и фотоэлементов. Применение порфиринов не требует высоких вакуума и температур, а простые методы изготовления пленок и низкая стоимость материалов делает их привлекательными для изучения.

В настоящей работе изучены процессы самоорганизации тетрафенилпорфирина меди (CuTPP). Представлены два метода получения образцов. В качестве подложек использовался необработанный промышленный кремний. Первый способ получения заключался в осаждении кристаллов CuTPP и CuTPP/C<sub>60</sub> из раствора в толуоле. Образцы второго типа были получены методом термического напыления в вакууме, методом горячей стенки при температуре испарения 600К и температуре подложки около 500К. Морфология поверхности и состав пленок были изучены с помощью растрового электронного микроскопа с энерго-дисперсионной приставкой. Было показано, что осаждение из жидкой фазы приводит к образованию больших кристалликов размеров 5-20 мкм, в случае если подложка содержит буферный слой порфирина, и к образованию нанонитей длиной 10-20 мкм (рис. 1а) и диаметром 0,5-0,8 мкм, на чистой подложке. Дополнительно были рассмотрены процессы самоорганизации CuTPP с фуллереном C<sub>60</sub>. При изготовлении образцов обоими методами

наблюдалось разделение фаз при образовании кристаллитов. Все подобные образцы представляли собой нанонити CuTPP и кубические кристаллы C<sub>60</sub>. Более того фуллерен располагался только на поверхностях нитей тетрафенилпорфирина меди, образуя наногетеропереходы (рис. 1б).

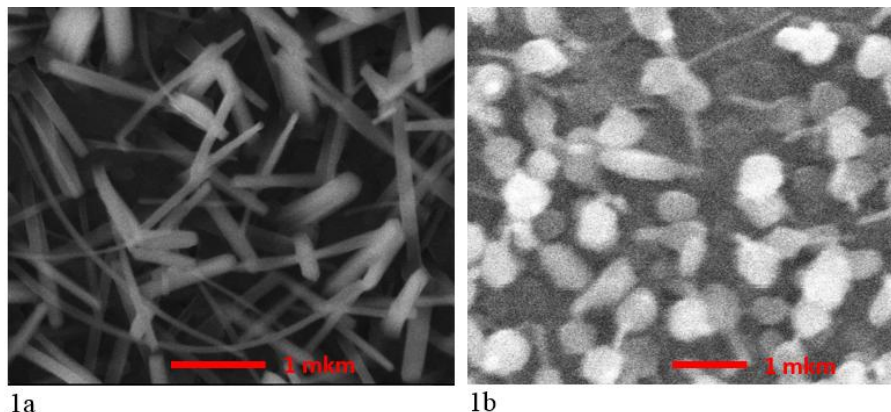


Рис 1. РЭМ изображения. 1а – Поверхность пленки CuTPP, 1б – Наногетеропереходы CuTPP/C<sub>60</sub>: кубические кристаллиты - C<sub>60</sub>, нити - CuTPP.

[1]Thompson, Mark E., et al. "OLEDs doped with phosphorescent compounds." U.S. Patent No. 6,303,238. 16 Oct. 2001.

[2] Yu, Mi-mi, et al. "Preparation, characterization, and photocatalytic properties of composite materials of copper (II) porphyrin/TiO<sub>2</sub>." Journal of Materials Science 49.16 (2014): 5519-5528

### **КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ (Pt, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), МОДИФИЦИРОВАННОЙ Rh, Ru, Ir, В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

Колесник И.В., Игонина Е.Д., Напольский К.С.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*kolesnik.iv@gmail.com*

Материалы на основе металлов платиновой группы, нанесенные на оксидные носители, являются перспективными катализаторами окисления метана благодаря высокой активности при достаточно низких температурах (400-500°C). Благодаря этой особенности катализаторы на основе металлов платиновой группы часто применяются в составе чувствительных элементов термокаталитических сенсоров на горючие

газы. Наиболее часто применяется система (Pt,Pd)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Каталитическая активность этой системы определяется соотношением металлической и оксидной фаз, в составе которых находятся Pt и Pd, а ее снижение при длительной эксплуатации катализатора можно объяснить как его фазового состава, так и уменьшением площади активной поверхности вследствие спекания частиц.

Целью нашей работы является разработка каталитической системы для термокаталитических сенсоров, отличающейся высокой активностью и стабильностью при длительной эксплуатации (не менее 1 года). В качестве такой системы мы рассмотрели катализаторы (Pt, Pd, M)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, где M=Ir, Rh, Ru.

Мы установили, что введение дополнительного компонента – M=Ir, Rh, Ru, в катализаторы состава (Pt, Pd)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказывает значительное влияние на каталитическую активность и стабильность свойств этих систем. Так, образом, введение рутения приводит к плавному снижению активности катализатора на 65% в течение 104 суток, и при дальнейшем тестировании активность продолжает уменьшаться. В свою очередь, добавление родия и иридия приводит к быстрому снижению активности в течение первых 30 суток работы катализатора. При этом введение иридия приводит высокой стабильности каталитических свойств, в то время, как каталитическая активность образцов, модифицированных родием, подвержена значительным колебаниям в зависимости от периодов работы катализатора и его хранения при комнатной температуре. Кроме того, в ходе работы было установлено влияние модифицирующей добавки благородного металла на температуру начала реакции окисления метана на поверхности катализатора, а также на температуру изменения режима протекания реакции, с переходного режима на внешнедиффузионный. Так, при введении Ir обе указанные величины достигают своего наибольшего значения по сравнению с другими благородными металлами и равны приблизительно 300 °C и 430 °C соответственно. Введение Rh, наоборот, приводит к снижению данных параметров до значений порядка 230 °C и 400 °C.

Для установления корреляции между фазовым составом и каталитической активностью систем были использованы методы рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии диффузного отражения с использованием CO в качестве молекулы-зонда. В соответствии с полученными данными в системах (Pt,Pd,Ru)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и (Pt,Pd,Ir)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были однозначно идентифицированы фазы PdO, PtO<sub>2</sub> и IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub> соответственно. Однако на рентгенограммах катализатора (Pt,Pd,Ru)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, отсутствуют пики металлических фаз, в то время как согласно ИК-спектроскопии в составе

катализатора идентифицируются активные центры типа  $M^0$ . Это может свидетельствовать о низком содержании металлической фазы или ее высокой дисперсности. Напротив, в составе системы  $(Pt, Pd, Rh)/\gamma-Al_2O_3$  присутствуют лишь фазы, в которых Pt, Pd, Rh находятся в металлическом состоянии, и PdO, в то время как  $Rh_2O_3$  и  $PtO_2$  не было обнаружено. В системе  $(Pt, Pd, Ir)/\gamma-Al_2O_3$  удалось идентифицировать достаточное количество металлической фазы наряду с  $PtO_2$  и  $IrO_2$ . Таким образом, высокая чувствительность и долговременная стабильность свойств сенсоров на основе системы  $(Pt+3Pd+Ir)/\gamma-Al_2O_3$  объясняется присутствием достаточного количества  $IrO_2$ ,  $PtO_2$  и металлической фазы, в отличие от других систем.

## **ВЫСОКОПРОЧНАЯ ЛЕГКАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ЭКРАНОВ КОСМИЧЕСКИХ АППАРАТОВ**

Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Попов А.А., Нохрин А.В.

*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,  
Нижний Новгород, boldin@nifti.unn.ru*

Оксид алюминия является одним из наиболее перспективных керамических материалов для широкого спектра конструкционных применений благодаря сочетанию высокой твердости, термостойкости, химической инертности, а также доступности и низкой цены. Традиционно используемые композиты  $Al_2O_3/ZrO_2$  содержат от 5 об.% до 50 об.%.  $ZrO_2$ , что обеспечивает существенное повышение трещиностойкости керамики. Поскольку удельный вес оксида циркония в  $\sim 1.4$  раза превосходит удельный вес оксида алюминия, масса готового изделия при содержании 25 об.%  $ZrO_2$  оказывается на 10% выше массы изделия, изготовленного из чистого  $Al_2O_3$ . В связи с этим приобретает актуальность разработка керамик на основе оксида алюминия с малым содержанием оксида циркония и высокими механическими свойствами, не уступающими свойствам традиционных композитов  $Al_2O_3/ZrO_2$ .

Спекание смеси нанодисперсных порошков  $\alpha-Al_2O_3$  ( $d_0 \sim 100$  нм) («Taimei Chemicals Co., Ltd.» (Япония)) и  $ZrO_2$  ( $d_0 \sim 20$  нм) («Pangea Int., Ltd» (Китай)) проводилось методом электроимпульсного плазменного спекания в установке «Dr. Sinter model SPS-625» (SPS SYNTEX INC. Ltd., Япония). Температура измерялась по пирометру, сфокусированному на внешней поверхности графитовой пресс-формы  $\varnothing 30$  мм. Скорость нагрева составляла  $50^\circ C/мин$ , величина приложенной нагрузки не превышала 70 МПа. Спекание проводилось в вакууме 6 Па. Температура спекания варьировалась в интервале от 1150 до  $1250^\circ C$ .

В работе изучено влияние содержания добавок оксида циркония, температуры и времени спекания на плотность, параметры структуры и физико-механические свойства получаемых керамик на основе оксида алюминия. Показано, что оптимизация режимов спекания (температуры спекания и длительности изотермической выдержки) позволила получить высокоплотный ( $\rho_{\text{отн}} = 99.6 \%$ ) композит  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 1.5 \text{ об. \% ZrO}_2$  с однородной ультрамелкозернистой структурой ( $d = 300 \div 400 \text{ нм}$ ), обладающий повышенными механическими свойствами: микротвердость по Виккерсу  $H_v = 24 \text{ ГПа}$ , коэффициент трещиностойкости по Палмквисту  $K_{Ic} = 4.2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

В работе предложена качественная модель, описывающая конкурирующее влияние механизмов зернограницной и объемной диффузии на плотность спекаемой керамики. Установлено, что при высокой температуре спекания миграционная подвижность границ зерен велика, что позволяет им «откреплять» от пор. Это приводит к изменению характера пространственного расположения пор (по отношению к границе зерна) и, как следствие, к изменению кинетики и механика их диффузионного рассасывания. Поскольку при оптимальной температуре спекания ( $1200^\circ\text{C}$ ) коэффициент объемной диффузии ( $D_v$ ) в оксиде алюминия на два порядка меньше величины коэффициента зернограницной диффузии ( $D_b$ ), то интенсивность диффузионного рассасывания пор в кристаллической решетке  $\text{Al}_2\text{O}_3$  существенно меньше, что затрудняет получение высокоплотного материала.

Показано, что для получения высокоплотной структуры необходимо путем выбора температуры и времени спекания уменьшить скорость миграции границ путем в момент окончания формирования непрерывной сетки границ зерен в спекаемой керамике. Продемонстрировано, что использование представлений о конкурирующем влиянии механизмов зернограницной и объемной диффузии в процессе спекания позволяет объяснить эффекты наблюдаемые при ступенчатых режимах спекания керамик: «Two Step Sintering», «Multi Step Sintering», «Rate Control Sintering».

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант №15-48-02585) и Минобрнауки РФ.*

# **ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ $\text{ZnAs}_2\text{-MnAs}$**

**Васильев П.Н.<sup>1</sup>, Маренкин С.Ф.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии им Н.С.Курнакова РАН, Москва

<sup>2</sup>НИТУ «МИСЦ», Москва

*anubisvas@gmail.com*

Комплексом методов физико-химического анализа исследован характер взаимодействия в системе  $\text{ZnAs}_2\text{-MnAs}$ . Установлено, что эта система относится к системам эвтектического типа с координатами эвтектики 20 мол.%  $\text{MnAs}$  и  $T_{\text{пл}}=723^\circ\text{C}$ . Сплавы арсенида цинка с  $\text{MnAs}$  являлись ферромагнитными, намагниченность в них увеличивалась с ростом содержания арсенида марганца.

Интерес к данной системе обусловлен возможностью создания магнитогранулированных структур для устройств спинтроники. Такие структуры представляют собой композиты с упорядоченным расположением ферромагнитных нанокластеров в немагнитной матрице. В качестве компонентов таких композитов представляют интерес полупроводники и ферромагнетики с высокими температурами Кюри [1]. В выбранной системе  $\text{ZnAs}_2$  является полупроводником с дырочным типом проводимости с шириной запрещенной зоны  $\sim 1$  эВ[2]. Арсенид марганца - ферромагнетик с температурой Кюри  $315^\circ\text{C}$ . Изучение характера взаимодействия между диарсенидом цинка и арсенидом марганца проводили комплексом методов физико-химического анализа (РФА, ДТА, микроструктурный анализ).

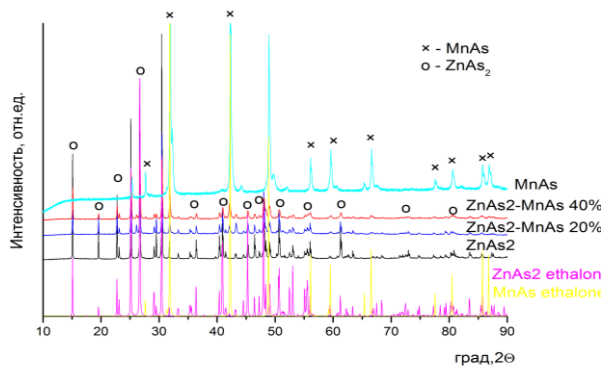


Рис. 2. Диффрактограммы исходных соединений, их эталонов и 2 сплавов  $\text{ZnAs}_2$  с  $\text{MnAs}$ , составами 20 и 40 мол.%  $\text{MnAs}$

Исходные соединения  $\text{ZnAs}_2$  и  $\text{MnAs}$  синтезировались вакуумно-ампульным методом из химически чистых  $\text{Zn}$ ,  $\text{Mn}$  и  $\text{As}$ . Синтез  $\text{ZnAs}_2$

происходил при 775°C, а MnAs - при 940°C. Было синтезировано 6 промежуточных образцов (10, 15, 20, 25, 30, 40 мол. % MnAs) путем сплавления исходных соединений. Для предотвращения потери легколетучего компонента As ампулы помещали в изотермическую часть печи.

На рис.1. приведены дифрактограммы исходных соединений  $\text{ZnAs}_2$ , MnAs, 2-х промежуточных составов, и дифрактограммы соединений  $\text{ZnAs}_2$  и MnAs, как эталоны. Анализ дифрактограмм показал, что образцы были двухфазными, и содержали только пики фаз  $\text{ZnAs}_2$  и MnAs, что указывало на эвтектический характер взаимодействия между этими фазами. Данные ДТА и микроструктурного анализа подтверждали этот вывод.

Положений пиков фаз  $\text{ZnAs}_2$  и MnAs по отношению к эталонным не наблюдалось, что свидетельствовало о малой взаимной растворимости компонентов. Сплавы  $\text{ZnAs}_2$  с MnAs при комнатной температуре были ферромагнитны, величина их намагниченности возрастала с ростом содержания марганца.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №16-03-00796*

1. S.F. Marenkin, A.D. Izotov, I.V. Fedorchenko, V.M. Novotortsev, Manufacture of Magnetic Granular Structures in Semiconductor–Ferromagnet Systems, ISSN 0036-0236, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2015, Vol. 60, No. 3, pp. 295–300

2. С.Ф. Маренкин, В.М.Трухан. Фосфиды, арсениды цинка и кадмия.// Минск, 2010, 224 с.

## **ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА С НАНОРАЗМЕРНОЙ СТРУКТУРОЙ МЕТОДОМ СВС-ЭКСТРУЗИИ**

Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М.

*Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН,  
Черноголовка, chij@ism.ac.ru*

В настоящее время общая особенность способов получения керамических материалов с наноразмерной структурой состоит либо в использовании исходных ультрадисперсных порошков, либо в последующей химической или механической обработке до получения нанокристаллической структуры. Получение беспористых изделий из нанокерамики происходит в основном методами порошковой металлургии используя компактирование ультрадисперсных порошков с их последующим спеканием. Компактирование с равномерной

плотностью по всему объёму изделия является серьёзной проблемой, поскольку нанопорошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности и равномерности. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц, что приводит к возрастанию компонент межчастичного трения в прессуемом порошковом теле. Наночастицы химически активны и при взаимодействии с другими веществами часто теряют свои уникальные свойства. Агрегирование и агломерирование наночастиц осложняет получение компактных материалов. Также при прессовании необходимо предотвратить образование в компактах макродефектов от внутренних напряжений из-за высокого упругого последействия, что особенно характерно для жёстких керамических нанопорошков. Для изготовления плотных образцов требуются высокие давления до десятков ГПа, которые являются предельными для большинства конструкционных материалов прессов и пресс-форм.

Задача СВС-экструзии как технологического процесса - уплотнить и придать синтезированным продуктам горения определенную форму путем экструдирования их через формирующую матрицу. Диапазон переработки материала достаточно широк: от температуры горения (2000-3500°C) до температуры кристаллизации материала. При этом условия проведения процесса необычны: высокие температуры и чрезвычайно большие скорости нагрева (до  $2 \cdot 10^4$  град/с), кратковременность процесса формования изделия (1-10 с). Так каждый образец быстро остывает из-за интенсивных теплопотерь за время порядка 10-100 с. Все это обуславливает принципиальные различия в механизмах и кинетике структурообразования.

В настоящей работе проведено экспериментальное исследование влияния технологических и конструктивных параметров процесса СВС-экструзии, таких как давление плунжера пресса  $P$ , скорость плунжера пресса  $U_{пл}$ , времени задержки  $t_z$  (время от начала инициирования химической реакции до начала подачи давления) на качество получаемых длинномерных стержней и воспроизводимость самого процесса. Полученные стержни содержат износостойкую составляющую (TiC, TiB<sub>2</sub>) и оксидную эвтектику (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>). Установлено, что полученные композиционные керамические материалы имеют наноразмерную структуру, равномерное распределение фаз по объёму образца, низкую пористость (не более 5%) и высокую микротвердость (до 2100 кГ/мм<sup>2</sup>).

*Работа выполняется по проекту РФФИ № 16-38-00937.*



## МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

### **БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ГИДРОКСИАПАТИТА И БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Березовская А.А., Лыткина Д.Н., Курзина И.А.

*Томский государственный университет, Томск*  
*annberezka@ya.ru*

В последние годы с развитием хирургии спрос на качественные костные имплантаты неуклонно растет. Костная биоткань – природный композит полимера (коллагена) и керамики (гидроксиапатита – ГА). Известно, что костный ГА формируется в виде кристаллов, размер которых 15-200 нм [1]. Хотя гидроксиапатитная керамика используется для проектирования биоматериалов, она имеет ряд недостатков, таких как высокая микро- и мезопористость, что способствует гибели клеток. В связи с этим актуальным направлением является разработка композиционных материалов, совокупность свойств которых может смоделировать параметры натуральной кости [2]. Целью работы являлось получение и исследование поверхностных свойств композиционных материалов на основе наноразмерного гидроксиапатита и сополи(лактид-гликолид)а (СЛГ).

Композиты получали в несколько этапов. Первый этап заключался в изготовлении подложек из наноразмерного гидроксиапатита и порообразующего агента (NaCl). Второй этап включал получение пористого каркаса для композита посредством вымывания хлорида натрия водой. Третий этап был связан с пропиткой подложек полимером. Получение композиционных материалов подробно описано в работе [3]. Содержание СЛГ в конечных композитах растет от К1 к К3 за счет увеличения макропористости гидроксиапатитных подложек (таблица 1).

Таблица 1 – Соотношение компонентов на разных этапах

| Условное обозначение композита | Соотношение ГА:NaCl в исходной подложке, масс % | Соотношение ГА:СЛГ в конечных продуктах, масс % |
|--------------------------------|-------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
| К1                             | 90:10                                           | 95:5                                            |
| К2                             | 75:25                                           | 93:7                                            |
| К3                             | 50:50                                           | 83:17                                           |

При рассмотрении структурных характеристик в процессе получения композитов на примере К2 видно (таблица 2), что удельная

поверхность резко уменьшается при прокаливании подложки с последующим вымыванием NaCl. В дальнейшем удельная поверхность также уменьшается после пропитки подложки сополимером, что связано с заполнением части микро- и мезопор сополимером.

Таблица 2 – Структурные характеристики К2 образца в процессе получения

|                                         | ГА + NaCl | ГА прокаленный | ГА + СЛГ |
|-----------------------------------------|-----------|----------------|----------|
| $S_{уд} \pm 10\%$ , м <sup>2</sup> /г   | 23,3      | 2,9            | 0,5      |
| Суммарный объем пор, см <sup>3</sup> /г | 0,117     | 0,015          | 0,001    |
| Средний размер пор, нм                  | 20,1      | 20,4           | 11,5     |

Таким образом, получена серия образцов на основе нанодисперсного гидроксиапатита при вариации пористости за счет введения порообразующего агента (NaCl). Установлено, что пропитка гидроксиапатитной керамики СЛГ способствует уменьшению удельной поверхности за счет заполнения микро- и мезопор, что будет способствовать интеграции с клеточной средой.

#### Список использованной литературы:

1. Баринов С. М. Биокерамика на основе фосфатов кальция / С. М. Баринов, В. С. Комлев. – М. : Наука, 2005. – 204 с.
2. Биосовместимые материалы: Учебное пособие. Под ред. В.И.Севастьянова, М.П.Кирпичникова. – М.: изд. «Медицинское информационное агентство», 2011. – 544 с.
3. А.А. Березовская, Д.Н. Лыткина Получение пористых композитов на основе гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида // 13 международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук».– 2016. – Т.2. – С. 74-76.

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Волков Д.В., Леонтьев Н.Г., Леонтьев И.Н.

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

<sup>2</sup>Донской государственный аграрный университет, пос. Персиановский  
werhider@rambler.ru

Имеющиеся в настоящий момент результаты исследования механических характеристик наночастиц металлов носят противоречивый характер. Наблюдается как увеличение объемного модуля упругости  $B$ , так и его уменьшение при уменьшении размера наночастиц  $D$ . Однако, в

работе [1] было показано, что объемный модуль упругости  $B$  наночастиц Pt имеющих средний размер  $D = 10.6$  нм достигал значения 314.4 ГПа, что на 20% больше чем для объемной Pt. Кроме того, в работе [1], на основе анализа уравнения, представленного Моделунгом и Эйнштейном [2,3], связывающих параметр элементарной ячейки, температуру Дебая и объемный модуль упругости  $B$  было показано что зависимость  $B(D)$  является возрастающей при уменьшении размера наночастиц достигая максимума в области 2 нм (черные кружки рис.1).

Для проверки полученной зависимости нами были проведены рентгенографические исследования объемного модуля упругости наночастиц Pt нанесенных на поверхность углеродного носителя Vulcan XC-72. Размер исследованных наночастиц лежал в интервале 10-28 нм. Исследования проводились в алмазных наковальнях при возрастании давления вплоть до 23 ГПа.

На основе полученных экспериментальных зависимостей параметра элементарной ячейки наночастиц Pt от внешнего давления, были построены изотермы  $P(V)$  всех исследованных образцов наночастиц Pt. Объемный коэффициент  $B$  был определен путем аппроксимации полученных изотерм уравнением Бирча-Мурнагана четвертого порядка. Полученная зависимость  $B(D)$  представлена на рис.1 (красные кружки).

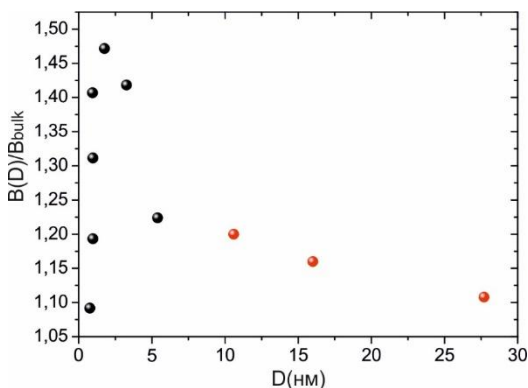


Рис.2.

Анализ рис.1. показывает, что в диапазоне размеров наночастиц 10-28 нм действительно наблюдается монотонное возрастание коэффициента объемного модуля при уменьшении среднего размера наночастиц  $D$ . В работе анализируются также возможные причины наблюдаемой размерной зависимости  $B(D)$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований. (грант № 16-29-06409 офи\_м)*

1. S. Mikheykin, V. P. Dmitriev, S. V. Chagovets, A. B. Kuriganova, N. V. Smirnova, and I. N. Leontyev. Appl. Phys. Lett. 101, 173111 (2012)
2. E. Madelung, Phys. Zeit. 11, 898 (1910)
3. A. Einstein, Ann. Phys. 339, 170 (1911)

## ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ АЛЬФА-РАДИОИММУНОТЕРАПИИ

Дженлода Р.Х.<sup>1</sup>, Савонина Е.Ю.<sup>1</sup>, Егунова О.Р.<sup>2</sup>, Моходоева О.Б.<sup>1</sup>, Шкинев В.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва

<sup>2</sup>Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, Саратов  
dzhenloda@gmail.com

Радиоиммунотерапия с использованием наноразмерных систем адресной доставки является актуальным и наиболее динамично развивающимся направлением научной и практической деятельности. Радиоиммунотерапия с использованием альфа-эмиттеров – одно из наиболее перспективных направлений ядерной медицины. Альфа-излучающие радионуклиды характеризуются коротким пробегом  $\alpha$ -частиц ( $< 100$  мкм) и высоким линейным переносом энергии (LET  $\sim 100$  кэВ/мкм), обеспечивающими локальное облучение злокачественных клеток и их ДНК. Актуальна разработка модульных нанотранспортеров и других систем адресной доставки препаратов, содержащих короткоживущие альфа-эмиттеры.

Ряд клинических испытаний показал возможность использования альфа-радионуклидов, таких как  $^{211}\text{At}$ ,  $^{225}\text{Ac}$ ,  $^{213}\text{Bi}$  для лечения остаточных опухолей или микрометастатических поражений. Первый коммерческий радиофармпрепарат на основе дихлорида радия-223 (Xofigo) используется для лечения симптоматических костных метастазов. При этом Ra-223 является *in vivo* генератором альфа-излучающих короткоживущих радионуклидов (более 95% от введенной активности).

Магнитные наночастицы в виде магнетита в последнее время привлекают большое внимание, особенно для адресной доставки лекарственных средств в терапии онкологических заболеваний. Контролируемые размеры частиц, возможность их локализации с помощью внешнего магнитного поля, проникаемого в биологических тканях, а также биосовместимость делают магнитные наночастицы перспективными для диагностических и терапевтических применений. Известны примеры использования радиомеченых магнитных частиц для лимфосцинтиграфии онкологических заболеваний, а также в качестве рентгеноконтрастных агентов для магнитно-резонансной томографии.

Настоящая работа посвящена разработке магнитных наноконпозитов, меченых альфа-радионуклидом  $^{223}\text{Ra}$  для радиотерапевтического применения. Были выбраны условия синтеза

наночастиц магнетита  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; исследованы их свойства методами электронной микроскопии, динамического рассеяния света, электрофоретического рассеяния света, рентгеновской дифракции, мессбауэровской спектроскопии, фотонной корреляционной спектроскопии. Разработан метод прямого радиомечения магнетита. Установлено, что полученные магнитные нанокомпозиты  $\text{Fe}_3\text{O}_4@^{223}\text{Ra}$  достаточно стабильны в физиологических растворах и перспективны для применения в радиотерапии раковых заболеваний.

*Авторы благодарят за финансовую поддержку РФФИ (проект № 16-33-01120 мол\_а).*

**ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ТРОЙНЫХ  
АМФИФИЛЬНЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ С  
ПОЛИИМИДНОЙ ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ  
ЦЕПЯМИ, КОТОРЫЕ ЯВЛЯЮТСЯ БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ  
ПОЛИТРЕТБУТИЛМЕТАКРИЛАТА И  
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Симонова М.А., Иванов И.В., Хайруллин А.Р., Красова А.С.,  
Кашина А.В., Филиппов А.П., Мелешко Т.К., Якиманский А.В.  
*Институт высокомолекулярных соединений РАН, Санкт-Петербург*  
*gangspil@gmail.com*

Привитые три-блок-сополимеры имеют хорошие перспективы практического использования, например, для формования наноразмерных пленок Лэнгмюра-Блоджетт, для создания полимерных наноконтейнеров, нанопористых материалов и т.п.

Основная задача исследования - анализ возможностей регулирования конформационных перестроек в макромолекулах и процессов формирования надмолекулярных структур в растворах тройных амфифильных привитых сополимеров с полиимидной основной цепью и блок-сополимерами боковыми цепями, содержащими блоки политретбутилметакрилата и полиметилметакрилата ПИ-прив-(ПТБМА-блок-ПММА) с целью установления возможностей направленного изменения макроскопических свойств раствора молекулярных щеток, боковые цепи которых являются ди-блок-сополимерами.

Синтез целевых привитых сополимеров осуществляли в несколько стадий через промежуточное образование регулярно привитого форполимера с боковыми цепями поли-трет-бутилметакрилата (ПИ-прив-ПТБМА). Для его получения использован способ «прививка от» методом контролируемой радикальной полимеризации с переносом атома (ATRP). Пост-полимеризацией MMA на полученном привитом сополиимиде как

макроинициаторе методом ATRP получали боковые цепи блочной структуры. Определены контролируемые условия процесса на первой и второй стадии полимеризации, позволяющие регулировать плотность прививки блок-сополимерных боковых цепей, а также длины первого и второго блоков. Полученные привитые сополиимиды и выделенные из них боковые цепи охарактеризовали методами ИК-, ЯМР- спектроскопии, ГПХ.

В ряде растворителей: хлороформ, диметилформамид, водно-спиртовая смесь методами статического, динамического рассеяния света и молекулярной гидродинамики определены молекулярные массы ММ, статистические и гидродинамические размеры ( $R_g$  и  $R_h$ ) и форма надмолекулярных структур в растворах привитых сополимеров полиимидной основной цепью и боковыми цепями политретбутилметакрилата ПИ-прив-ПТБМА и ПИ-прив-(ПТБМА-блок-ПММА). В работе определено влияние термодинамического качества выбранных растворителей по отношению к сополимеру в целом и к его блокам на процессы самоорганизации в растворах амфифильных привитых сополимеров ПИ-прив-(ПТБМА -блок-ПММА) и на характеристики формирующихся надмолекулярных структур.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00543*

## **ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ В РАСТВОРЕ 0,1 М $\text{Na}_2\text{SO}_4$ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-P-Si В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА**

Бобринская Е.В., Ильинова Т.Н., Канькин С.В.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*  
*tatiana\_ilinova@mail.ru*

Цель: установление электрохимического поведения аморфных сплавов системы Fe-P-Si в водном растворе 0,1 М  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (pH=6,25). Исследовали ленты с различным содержанием фосфора ( $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{82}\text{P}_{16}\text{Si}_2$ ,  $\text{Fe}_{84}\text{P}_{14}\text{Si}_2$ ), полученные методом закалки из жидкого состояния. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной ячейке с неразделенным катодным и анодным пространством, в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный, в качестве вспомогательного – платиновую сетку. Оценку коррозионной стойкости проводили методом потенциодинамических  $i, E$  – кривых, полученных с помощью потенциостата IPC-compat при скорости сканирования потенциала 5 мВ/с в условиях свободной аэрации рабочего раствора. Подготовленный рабочий электрод помещали в ячейку с

раствором, где выдерживали до установления стационарного значения бестокового потенциала  $E(0)$ . Затем рабочий электрод подвергали поляризации в анодном направлении до регистрации заметных анодных токов. Относительную коррозионную стойкость сплавов оценивали по величине бестокового потенциала (табл.).

Таблица – Измеренные параметры электрохимического поведения сплавов

| Сплав                    | $\text{Fe}_{78}\text{P}_{20}\text{Si}_2$ | $\text{Fe}_{82}\text{P}_{16}\text{Si}_2$ | $\text{Fe}_{84}\text{P}_{14}\text{Si}_2$ |
|--------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|
| $E(0)$ , мВ*             | -395                                     | -480                                     | -495                                     |
| $i$ , мА/см <sup>2</sup> | 0,18                                     | 7,94                                     | 11,2                                     |

\* - Потенциалы в работе приведены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения

Минимальным отрицательным значением обладает сплав с максимальным содержанием фосфора, что определяет наибольшую коррозионную устойчивость среди исследуемых систем. Максимальное отрицательное значение бестокового потенциала характерно для сплава с наименьшим содержанием фосфора. В ходе анодного растворения всех рассматриваемых систем происходит преимущественное удаление железа с поверхности сплава, то есть имеет место селективность растворения. При этом значения плотностей коррозионных токов, определенных экстраполяцией линейных участков анодных ветвей вольтамперограмм, так же указывают на низкое сопротивление к коррозии систем, обедненных фосфором. Таким образом, повышение содержание фосфора снижает скорость коррозии сплавов системы Fe-P-Si.

### **ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ АССОЦИАЦИОННЫХ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ ТИОНИНА С КОЛЛОИДНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ $\text{Ag}_2\text{S}$**

Камынина Е.Д., Кондратенко Т.С., Гревцева И.Г., Смирнов М.С.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*

*elena\_kamynina93@mail.ru*

Гибридные ассоциаты коллоидных квантовых точек (КТ)  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами органических красителей представляют интерес с точки зрения их применения в биомедицине в качестве люминесцентных маркеров и фотобактерицидных систем [1]. Фундаментальной проблемой в этой области оказывается согласование спектральных свойств КТ и органических красителей, обеспечивающее максимальную

эффективность обмена электронным возбуждением между компонентами гибридных ассоциатов. Поэтому целью настоящей работы являлось исследование люминесцентных свойств гибридных ассоциатов коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами тионина ( $\text{Th}^+$ ).

Ансамбли коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  приготавливали в рамках водного синтеза, стабилизатором служила инертная фотографическая желатина. Технология получения ансамблей гидрофильных коллоидных растворов КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  определенного размера подробно описана в работе [2]. Смеси коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  с молекулами  $\text{Th}^+$  приготавливали введением водного раствора красителя в желатиновый золь в концентрациях  $10^{-2}$  моль  $\text{Th}^+$ /моль КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$  (далее м.д.).

Исследования проводили методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии. Оптические спектры поглощения получали с помощью многоканального оптического анализатора – спектрометра USB2000+ (OceanOptics, USA). Для измерения спектров люминесценции использовали автоматический спектрально-люминесцентный комплекс для измерения слабых световых потоков люминесценции [2].

В ассоциатах, сконструированных из коллоидных КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ , синтезированных золь-гель методом в желатине и молекул органического красителя тионина ( $\text{Th}^+$ ), установлена фотосенсибилизация ИК люминесценции в рекомбинационной полосе нанокристаллов с максимумом 1205 нм в полосе поглощения красителя (на длинах волн 545 нм и 630 нм). Исследована зависимость эффективности сенсибилизации люминесценции квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  молекулами тионина от температуры. Установлены следующие основные закономерности:

1. Интенсивность ИК люминесценции ассоциатов коллоидных КТ с молекулами  $\text{Th}^+$  при возбуждении излучением из области поглощения красителя при температуре 300 К возрастает в 2 раза по сравнению со случаем отсутствия красителя. А при температуре в 77 К это соотношение равно 5.

2. В спектрах люминесценции в видимой области наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции красителя при его сопряжении с КТ  $\text{Ag}_2\text{S}$ . При температуре 300 К интенсивность свечения красителя уменьшается в 7 раз, а при 80 К – в 12 раз.

Оценки констант переноса при разных температурах показали, что константа переноса между компонентами ассоциатов не зависит от температуры, а эффективность сенсибилизации коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  молекулами  $\text{Th}^+$  при понижении температуры возрастает только за счёт блокирования безызлучательных процессов в доноре и акцепторе.



### Литература:

1. Jiang P. et. al. / Water-soluble  $\text{Ag}_2\text{S}$  quantum dots for near-infrared fluorescence imaging in vivo // *Biomaterials*. - 2012. - V. 33. - P. 5130-5135.
2. Овчинников О.В. и др. / Оптические и структурные свойства ансамблей коллоидных квантовых точек  $\text{Ag}_2\text{S}$  в желатине // *ФТП*. - 2015. - Т. 49, № 3. - С. 385-392.

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ $\text{TiC}$ СО СВЯЗКОЙ ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА $\text{AlCoCrFeNi}$ , ПОЛУЧЕННОГО ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ

Климова М.В.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Лаборатория объёмных наноструктурных материалов, Белгород, klimova\_mv@bsu.edu.ru*

Композиты на основе металлокерамики  $\text{TiC}$  находят свое применение в качестве материалов для изготовления режущего инструмента, из-за уникального сочетания твердости, прочности, отличной износостойкости и высокой термической устойчивости при повышенных температурах. Эта комбинация стала возможной благодаря микроструктуре, состоящей из твердой керамической фазы ( $\text{TiC}$ ) и фазы связующего вещества. В качестве связки как правило, используют металлы  $\text{Ni}$  и/или  $\text{Co}$ , однако их могут заменять другими элементами, например  $\text{Fe}$  или  $\text{Cr}$ . В настоящее время одной из наиболее интересных альтернативных связующих фаз является связка на основе многокомпонентного высокоэнтропийного сплава (ВЭС)  $\text{AlCoCrFeNi}$ . Такие ВЭСы демонстрируют высокие механические свойства и отличное сопротивление окислению, как при комнатной, так и при повышенных температурах.

Для синтеза кермета  $\text{TiC-AlCoCrFeNi}$  использовали порошок кабида титана чистотой 99.1%, со средним размером 3 мкм и прекурсор  $\text{AlCoCrFeNi}$ , полученный смешиванием наноразмерных порошков этих металлов в эквимолярной пропорции в вибрационной мельнице в течение 5 часов. Доля связующей фазы  $\text{AlCoCrFeNi}$  в композите составила 15%. Далее смешивание порошков  $\text{TiC}$  и связки проводили в вибрационной дисковой мельнице в течение одного часа в среде этилового спирта со скоростью 700 об/мин. Кермет  $\text{TiC-AlCoCrFeNi}$  был получен методом искрового плазменного спекания (ИПС) с давлением 5 МПа и временем выдержки 7 мин при температурах 1500 и 1600°C.

Микроструктура композитов (рисунок 1), спеченных при температурах 1500 и 1600°C состоит из частиц  $\text{TiC}$  с размерами 3,2 и 6,5

мкм, соответственно, равномерно распределенных в связке - однофазном ГЦК твердом растворе  $\text{AlCoCrFeNi}$ . Средний размер зерен металлической связки составляет  $\sim 470$  и  $610$  нм, соответственно.

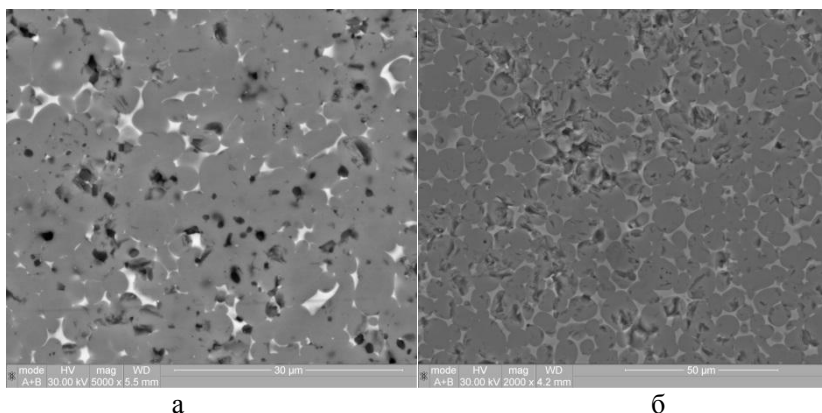


Рисунок 1 – Микроструктура кермета  $\text{TiC-15\%AlCoCrFeNi}$ , полученного методом ИПС при температурах (а)  $1500^{\circ}\text{C}$ ; (б)  $1600^{\circ}\text{C}$   
2832,7 Hv 2213,5 Hv

Прочностные свойства композитов  $\text{TiC-AlCoCrFeNi}$  оценивали по значению предела прочности при испытаниях на сжатие. При комнатной температуре деформации значения прочности композитов, синтезированных при  $1500^{\circ}\text{C}$  и  $1600^{\circ}\text{C}$  составляют 2040 и 2200 МПа, соответственно. Тем не менее, повышение температуры ИПС до  $1600^{\circ}\text{C}$  приводит к снижению микротвердости с 2830 до 2210 МПа.

## ПОЛУЧЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

( $\text{Ag/ZnO}$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Au/ZnO}$ ,  $\text{Au/TiO}_2$ )

Козлов Д.А.<sup>1</sup>, Лебедев В.А.<sup>1</sup>, Хазова К.М.<sup>1</sup>, Гаршев А.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

<sup>2</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
danilko\_zlov@mail.ru

Композиционные наноматериалы состава металл-полупроводник являются объектом активного изучения, как с точки зрения синтеза, так и с точки зрения изучения их свойств. В частности, большое число работ направлено на изучение влияния модификации наночастицами металлов перспективных полупроводниковых фотокатализаторов  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZnO}$  на их

фотокаталитическую активность (ФКА). При этом, в ряде работ исследователи наблюдают существенные различия ФКА для идентичных по химическому составу композиционных материалов. Подобные различия могут быть объяснены отличиями в структуре нанокompозитов, а именно в морфологии наночастиц, особенностях контакта наночастиц в композите и наличии или отсутствии стабилизирующих оболочек вокруг наночастиц металла. Также для подобных композиционных материалов отмечается появление ФКА в видимом диапазоне спектра, что обычно связывают с возбуждением поверхностного плазмонного резонанса на металлических наночастицах и переносом энергии в области контакта металл/полупроводник.

В представляемой работе были выявлены особенности микроструктуры полученных композиционных наноматериалов металл/полупроводник, и исследовано их влияние на ФКА. Основной целью данной работы являлось получение композиционных наноматериалов состава  $\text{Ag/ZnO}$ ,  $\text{Au/ZnO}$ ,  $\text{Ag/TiO}_2$  и  $\text{Au/TiO}_2$  и исследование межфазной границы между полупроводниковой матрицей и металлическими наночастицами. Объектами исследования нами были выбраны нанокompозиты на основе  $\text{ZnO}$  ( $\text{Ag/ZnO}$ ,  $\text{Au/ZnO}$ ) и на основе  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ag/TiO}_2$ ,  $\text{Au/TiO}_2$ ), синтез которых проводится как при соблюдении идентичных условий формирования структур, так и при условии изменений условий синтеза, осуществляемых с целью создания идентичных по микроструктуре композитов.

В данной работе представлен синтез композиционных материалов состава металлические наночастицы/полупроводник проведенный по двумя основными методиками: рост металлических наночастиц - с использованием в качестве восстановителя боргидрида натрия либо цитрата натрия. В качестве полупроводниковых матриц использовались предварительно синтезированный оксид цинка и коммерчески доступный фотокатализатор  $\text{TiO}_2$  P25 Evonik «Degussa». Также для некоторых композиционных материалов был осуществлен синтез с использованием электромагнитного излучения ультрафиолетового диапазона с целью восстановления металлических наночастиц на поверхности полупроводника. Полученные материалы были проанализированы с использованием методов растровой и просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифракции. Для исследования оптических свойств всех полученных композитов были использованы методы спектроскопии диффузного отражения (СДО) и спектроскопии характеристических потерь энергий электронов (СХПЭЭ).

Результаты выполненной работы указывают на то, что снижение скорости роста металлических наночастиц на поверхности

полупроводниковой матрицы приводит к более плотному контакту, что также подтверждается изменением в ФКА композиционных материалах по сравнению с исходными полупроводниковыми фотокатализаторами.

*Работа проводилась при поддержке Программы научного развития МГУ им. М.В. Ломоносова и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-01044.*

## **РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ Pt**

Кульбаков А.А., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В., Леонтьев И.Н.

<sup>1</sup>Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону

<sup>2</sup>Южно-Российский государственный политехнический университет (НПИ)  
им. М.И. Платова, Новочеркасск  
culbackov@yandex.ru

Влияние размерного эффекта на тепловые свойства по-прежнему является предметом споров. Несмотря на то, что теоретические исследования [1][2]предсказывают увеличение коэффициента теплового расширения наноматериалов при уменьшении размера частиц, многочисленные экспериментальные исследования свидетельствуют о том, что он может уменьшаться, увеличиваться и даже оставаться неизменным при уменьшении размера наночастиц, что свидетельствует о том, что проблема размерной зависимости коэффициента теплового расширения все еще не решена даже для металлов имеющих гранецентрированную кубическую ячейку.

В представленной работе были проведены in-situ рентгенографические исследования наночастиц Pt нанесенных на поверхность углеродного носителя VulcanXC-72. Размер наночастиц исследованных образцов составлял от 3 до 11нм. Диапазон температур при которых проводились исследования – 100-300 К.

На основе полученных температурных зависимостей параметра элементарной ячейки наночастиц Pt был рассчитан коэффициент линейного расширения, зависимость которого от размера частиц  $D$  представлена на рис.1. Представленная зависимость свидетельствует о том, что для всех исследованных образцов коэффициент теплового расширения Pt/C наночастиц всегда выше чем для объемной Pt, кроме того при уменьшении размера наночастиц с 11 до 3 нанометров наблюдается его нелинейное увеличение на 20% ( $1,66 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ ) по сравнению с объемным образцом Pt. Кроме того мы провели сравнение полученной экспериментальной зависимости коэффициента линейного расширения используя различные модели, представленные в литературе.

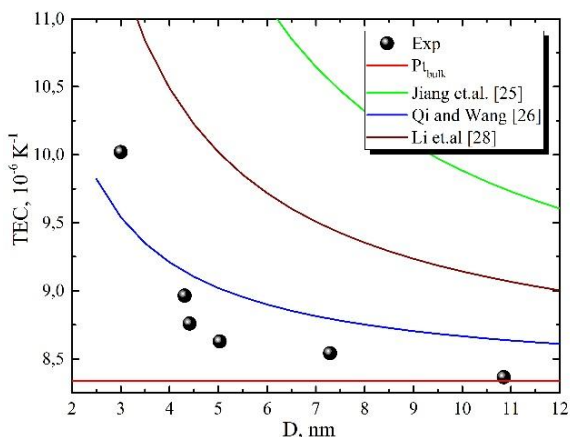


Рис 3

Проведенное сравнение свидетельствует что наилучшим образом с наблюдаемой экспериментальной зависимостью коэффициента линейного расширения согласуется так называемая BOLS[3] модель, что свидетельствует от том что наблюдаемое увеличение температурного коэффициента линейного расширения вызвано поверхностной релаксацией наночастиц Pt.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 16-29-06409 офи\_м).*

1. H. J. Fecht, Phys. Rev. Lett. 65 (1990) 610–613.
2. M. Wagner, Phys. Rev. B 45 (1992) 635–639.
3. Chang Q. Sun, Y. Wang, and B. K. Tay, S. Li, H. Huang, and Y. B. Zhang, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 10701–10705

## КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА И СОПОЛИ(ЛАКТИД-ГЛИКОЛИДА)

Лыткина Д.Н., Березовская А.А., Курзина И.А., Козик В.В.

Томский государственный университет, Томск  
darya-lytkina@yandex.ru

В настоящее время для реконструкции поврежденных или отсутствующих участков скелета интенсивно используется ряд природных и синтетических материалов. При создании синтетических материалов предназначенных для регенерации кости, необходимо

максимально приблизить их химический и фазовый составы к составам натуральной костной ткани, чтобы такой материал мог функционировать в живом организме так же, как и естественная ткань. Костная ткань является высокопористой минерал-биополимерной нанокompозитной структурой, которая образована гидроксипатитом (ГА) интегрированным в органический матрикс. Костный ГА формируется в виде наноразмерных кристаллов, но в ряде случаев твердые частицы образующиеся при эксплуатации изделий являются источником различных воспалительных процессов. В связи с этим наибольший интерес представляют композиционные материалы, совокупность свойств может смоделировать параметры натуральной кости. Одними из таких материалов являются композиты на основе наноразмерного ГА (50-200 нм) и сополимера лактида и гликолида (СЛГ). Целью работы является исследование влияния состава композитов на цитотоксичность материала.

Получение ряда композитов с различной пористостью проводили по методике описанной ранее [1]. За счет варьирования количества порообразующего агента, макропористость композитов увеличивается от К1 к К3 (табл.1). Вместе с макропористостью увеличивается и количество проникающего в каркас СЛГ, но одновременно с этим происходит уменьшение удельной поверхности в ряду композитов т.к. СЛГ заполняет микро- и мезопоры.

Таблица 1 – Некоторые характеристики композитов и исходных компонентов

| Материал                                       | ГА  | СЛГ | К1    | К2    | К3    |
|------------------------------------------------|-----|-----|-------|-------|-------|
| Соотношение ГА:NaCl в исходном каркасе, масс % | 100 | -   | 90:10 | 75:25 | 50:50 |
| Содержание СЛГ в конечном композите, масс %    | -   | 100 | 5     | 7     | 17    |
| $S_{уд.} \pm 10\%, \text{ м}^2/\text{г}$       | 106 | -   | 12,7  | 0,5   | 0,2   |

Для композитов и исходных компонентов проводили пилотный тест на цитотоксичность с помощью Alamar Blue. На образцы засеивали моноциты, выделенные из крови человека, далее проводили инкубирование образцов при 37 градусах в течение 6 суток. После этого добавляли Alamar Blue, с которым образцы инкубировали три часа и измеряли флуоресценцию. Жизнеспособность клеток в пробах с сополимером, а также композитами, сравнима с контрольной. Чистый ГА показал высокую цитотоксичность это вероятно связано с высокой

удельной поверхностью ГА, которая негативно сказывается на жизнеспособности клеток. Увеличение содержания сополи(лактид-гликолид)а в композитах уменьшает  $S_{уд.}$  и положительно влияет на биосовместимость материалов.

*Работа выполнена при поддержке программы УМНИК «Разработка технологии получения биосовместимого материала для реконструкции костных тканей» (договор № №7524ГУ/2015 от 11.09.2015).*

#### **Список использованной литературы:**

1. А.А. Березовская, Д.Н. Лыткина Получение пористых композитов на основе гидроксиапатита и сополимера лактида и гликолида // XIII международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – 2016. – Т.2. – С. 74-76.

### **ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА**

Неустроев Е.П., Ноговицына М.В.

*Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск*  
*maria\_nogavi-1988@mail.ru*

Оксид графена (ОГ) состоит из однослойных плоскостей графена, по обе стороны которого находятся гидроксильные, эпоксидные и карбонильные группы, связанные с атомами углерода. ОГ хорошо совместим с различными материалами, в том числе с наночастицами серебра. Перспективным направлением использования ОГ, допированного наночастицами серебра, является использование его в качестве чернил для печатной электроники, а также в биологических приложениях [1,2]. В данной работе было исследовано влияние наночастиц серебра на оптические и электрические свойства восстановленного оксида графена.

Для получения ОГ и наночастиц серебра использованы модифицированный метод Хаммерса и цитратный способ, соответственно. Приготовленная суспензия была нанесена тонким слоем на диэлектрические поверхности и высушена при комнатной температуре. Образованные пленки имели толщины от нескольких единиц до 50 нм.

Исследования методами электронной микроскопии показали, что наночастицы серебра распределены однородно по объему ОГ. Обнаружено, что формируемые наночастицы имеют преимущественно сферическую форму, размеры которых лежат в диапазоне от 60 до 160 нм (рис.1).

Коэффициент пропускания при толщинах образцов 10-20 нм составил  $T=75\%$ , который близок к значениям для оксида графена. В то же время, после термообработки образцов при  $T=250^{\circ}\text{C}$  длительностью 30 минут, сопротивление образца с наночастицами серебра на порядок ниже, чем в контрольном образце при сопоставимых значениях толщин пленок (рис.2).

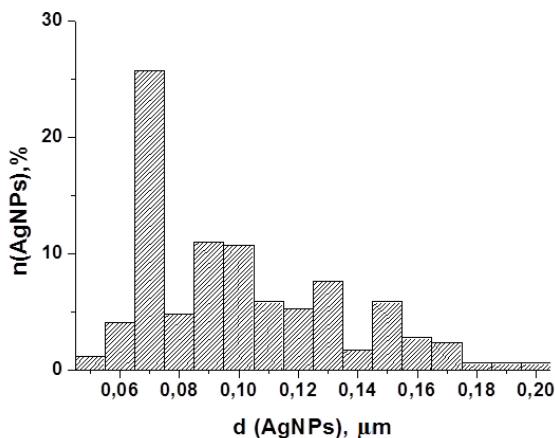


Рис.1. Диаметры наночастиц серебра и их процентное содержание в объеме оксида графена

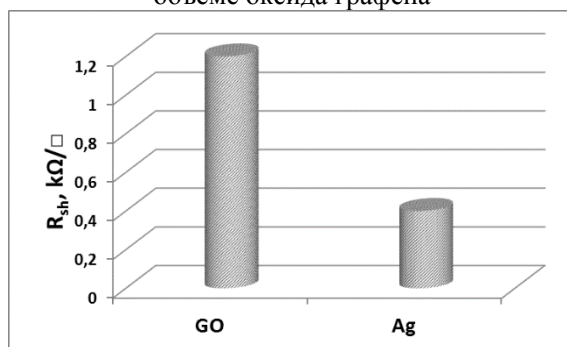


Рис. 2. Значения слоев сопротивлений образца без наночастиц (GO-2) и оксида графена с наночастицами серебра (AG-2) после термообработки при  $T=250^{\circ}\text{C}$  длительностью 30 мин

1. W. Zhang, E. Bi, M. Li, L. Gao. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 490, 232 (2016).
2. W. Shao, X. Liu, H. Min, G. Dong, Q. Feng, and S. Zuo. ACS Appl Mater Interfaces. 7(12), 6966 (2015).



## МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ VO<sub>2</sub> И «УМНЫЕ» МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ

Петухова Ю.В., Мезенов Ю.А., Мосягин И.П., Бобрышева Н.П.,  
Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург*  
*Yulia.petukh.ova@yandex.ru*

Диоксид ванадия является одним из весьма перспективных соединений для современного материаловедения. Наличие фазового перехода полупроводник-металл (ФППМ), который в массивном веществе происходит при 68°C и сопровождается резким уменьшением пропускания ИК излучения и увеличением проводимости, позволяет применять VO<sub>2</sub> в качестве термопереклюателей и термодатчиков, «умных» покрытий для оконных стекол и элементов хранения памяти. Для широкого использования необходимо снизить температуру ФППМ, что достигается либо путем физического воздействия, (приложения напряжения), либо применением в ходе синтеза различных добавок (допантов, зародышеобразователей и регуляторов роста [1]).

Создание композита на полимерной основе позволяет придавать изделиям необходимую форму с сохранением особенностей диоксида ванадия. Но одной из проблем получения материала является неравномерность распределения порошка в полимерной матрице. Решением является модифицирование поверхности частиц диоксида ванадия с целью образования связей между органическим и неорганическим компонентом, что обеспечит «удерживание» частиц и предотвратит их концентрирование.

В данной работе гидротермальным методом с использованием пентаоксида ванадия и щавелевой кислоты был получен диоксид ванадия, морфология которого была изучена методами РФА, СЭМ и БЭТ.

Модифицирование полученных стержнеобразных частиц производилось с использованием акрилатов различной структуры в диметилсульфоксиде при длительном перемешивании на магнитной мешалке. Состав поверхности был изучен методами ИК спектроскопии, и твердотельного ядерного магнитного резонанса. Поведение полученных частиц в водных растворах было изучено методом динамического светорассеяния.

Методом фотоиницируемой полимеризации было произведено включение модифицированных порошков в состав полиакрилатов различной структуры. С использованием специальной термостатируемой ячейки методом спектроскопии в ИК и ближней видимой области было изучено пропускание полученных образцов. Показано, что ФППМ происходит в районе 30°C, что открывает перспективы использования

полимерно-неорганических композитов в качестве «умных» покрытий. Таким образом, именно морфология порошка определяет функциональные свойства материала.

*Работа поддержана грантом РФФИ № 16-03-00167-а.*

*Исследования проведены на базе Ресурсных центров Научного парка СПбГУ: Рентгенодифракционные методы исследования, Геомодель, Методы анализа состава вещества и Магнитно-резонансные методы исследования.*

1. Yu.V. Petukhova, O.M. Osmolowskaya, M.G. Osmolowsky. IOP J. of Phys.: Conf. Ser., 2015, 643.

## **ХАРАКТЕР ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛЗУЧЕСТИ МАТРИЦЫ КОМПОЗИТА Nb/Nb<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>**

Строганова Т.С., Карпов М.И., Внуков В.И., Коржов В.П.,

Желтякова И.С., Прохоров Д.В.

*Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка*

*stroganova@issp.ac.ru*

В связи с развитием реактивной техники и газотурбинных установок возникла крайняя необходимость в высокожаропрочных материалах для работы при температурах выше 1150°C. Возможности дальнейшего улучшения и применения для данной цели жаропрочных никелевых сплавов практически исчерпаны, вследствие чего все большее внимание привлекают более тугоплавкие металлы. Весьма перспективными являются материалы на основе ниобия с интерметаллидным упрочнением системы Nb-Si. Структурно представляют систему из двух основных составляющих: твердого раствора на основе ниобия (Nb,X)<sub>ss</sub> (где X представляет собой такие легирующие элементы как Mo, Ti, Hf и др.) и твердого раствора на основе интерметаллида (Nb,X)<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>. В течение последних двух десятилетий огромное количество работ проведено по исследованию микроструктуры и механических свойств, а также разработке технологий получения данных композитов. Значительно меньшее число исследований посвящено установлению характеристик ползучести и механизмов деформации при испытаниях в режиме высокотемпературной ползучести, что в свою очередь определило цель данной работы.

Для исследования была выплавлена пластичная матрица, имеющая состав Nb-17Mo-2Hf-1Si (ат.%), по двухэтапной технологии. На первом этапе прекурсор получали методом бестигельной плавки в атмосфере аргона во взвешенном состоянии и последующей разливкой расплава в

медную изложницу. Полученный таким методом слиток имел большую усадочную пористость и не был пригоден для проведения механических испытаний. В связи с этим слиток был переплавлен на установке зонной плавки. Оценочные экспериментальные данные о зависимости скорости ползучести от напряжения и температуры образцов легированной матрицы были получены при изгибе в температурном интервале 1100-1300°. Выбранная в качестве характеристики ползучести величина 100-часовой прочности составила 83, 119 и 196 МПа при 1100, 1200 и 1300°С, соответственно. Показатель степени  $n$  характеризует чувствительность скорости деформации к нагрузке, его значения представлены на рис. 1.

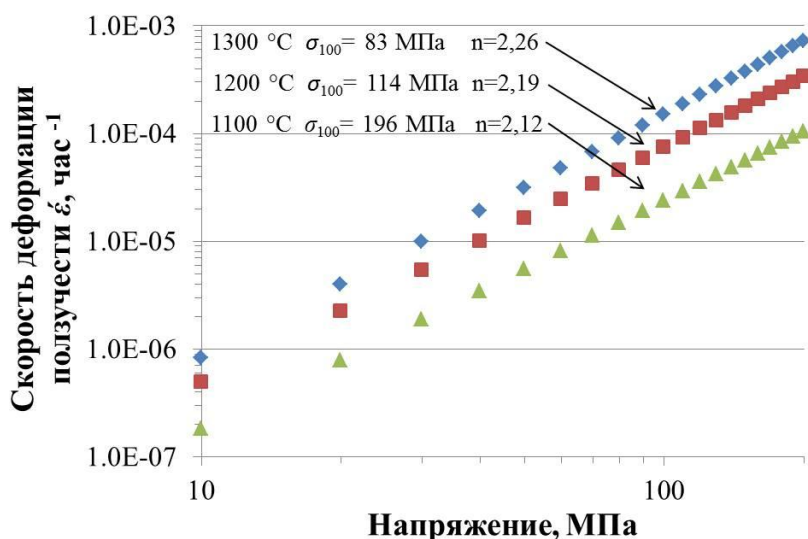


Рис. 1. Зависимость скорости деформации ползучести от напряжения образцов композита, испытанных при изгибе при 1100, 1200 и 1300°С.

В дополнении к этому, определена энергия активации процесса ползучести матрицы композита. Ее значения составили 214 кДж/моль и 142 кДж/моль в температурных интервалах 1100-1200°С и 1200-1300°С, соответственно.

# **ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Сюсюкина В., Шаповалова Е., Карасева С.А., Курзина И.А.

*Томский государственный университет, Томск*

*vershinina\_vlada@mail.ru*

Важным принципом при создании биоматериалов для костной имплантологии является воспроизведение основных характеристик натуральной костной ткани, так как именно уникальное строение кости (химический состав, морфология и структура) оказывает сильное влияние на процессы регенерации [1]. Наиболее перспективным направлением является получение композиционных материалов на основе полилактида (ПЛ) и гидроксиапатита (ГА), что обусловлено близостью химического состава к составу кости гидроксиапатита и биосовместимыми свойствами полилактида. Создание композиционного материала – имплантата костной ткани, с оптимальной скоростью растворения компонентов имплантируемого материала (резорбции) и роста биологической ткани является актуальной задачей. Целью работы являлось изучение процесса формирования нанопористого поверхностного слоя на композиционных материалах при вариации соотношения ПЛ/ГА в среде SBF раствора, который идентичен плазме крови человека.

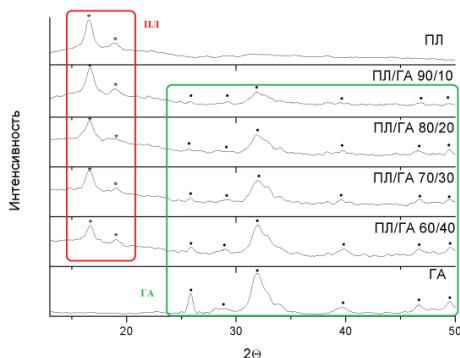


Рисунок 1 – Дифрактограммы ПЛ, ГА и композитов; \* -  $(C_9H_{14}O_7)_n$ , • –  $Ca_5(PO_4)_3OH$

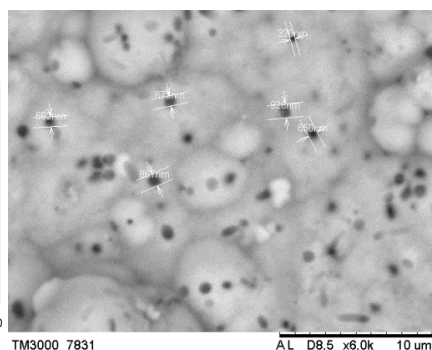


Рисунок 2 – СЭМ изображение композита ПЛ/ГА 75/25 после выдерживания в SBF растворе

Гидроксиапатит получали методом жидкофазного синтеза при pH ~ 11 с использованием СВЧ-излучения согласно реакции, приведенной в [2]. На рисунке 1 приведены РФА-спектры ГА, ПЛ и композитов на их основе с различным соотношением компонентов. Параметры решетки соответствуют гидроксиапатиту состава  $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ . На

дифрактограммах композитов присутствуют рефлексы, характерные для ПЛ и ГА. На РФА-спектрах не обнаружено появление новых рефлексов и смещений дифракционных линий, что свидетельствует о сохранении химического состава и кристаллографической идентичности исходных компонентов. После выдерживания образцов в SBF растворе, наблюдали образование нанопористого поверхностного слоя на основе фосфата кальция на поверхности композита с соотношением ПЛ/ГА 75/25 (рисунок 2). С увеличением доли ПЛ наблюдается более интенсивный рост кальций-фосфатного слоя. Формирование нанопор поверхностного слоя будет способствовать свободной пролиферации и дифференциации костных клеток.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Nano-hydroxyapatite reinforced polyhydroxybutyrate composites: A comprehensive study on the structural and in vitro biological properties / Diao H. [et al.] // *Material Science and Engineering C*. – 2012. – № 32. – P. 1796–1801.
2. Rasskazova L. Microwave synthesis of hydroxyapatite and physicochemical study of its properties / L. Rasskazova, N. Korotchenko, G. Zeer // *Russ. J. Appl. Chem.* – 2013. – V. 86. – № 5. – P. 691–695.

### **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА**

Фаттахова З.А.<sup>1,2</sup>, Пузырев И.С.<sup>3</sup>, Андрейков Е.И.<sup>3</sup>, Захарова Г.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Уральский федеральный университет им. Б. Ельцина, Екатеринбург,  
fattahova.zilara@yandex.ru*

<sup>2</sup>*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург*

<sup>3</sup>*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,  
Екатеринбург*

TiO<sub>2</sub> широко используется во многих отраслях современной техники. При этом с развитием нанотехнологии возникают новые перспективные направления его применения. Нанокompозит на основе диоксида титана (TiO<sub>2</sub>/C) предложено использовать в качестве анодного материала для литий-ионных батарей.

Целью данной работы является получение и комплексное исследование нанокompозита TiO<sub>2</sub>/C, а также изучение влияния условий формирования на его физико-химические свойства.

Метод синтеза, представленный в настоящей работе, основан на одностадийной термической обработке нового прекурсора – глицеролата титана. Композит TiO<sub>2</sub>/C получали термолизом глицеролата титана в токе

азота при скорости нагрева 5 град/мин с последующей выдержкой при заданной температуре отжига (250 - 850 °С) в течение 30 минут. Данный метод является уникальным, сочетает простоту и доступность с экологической безопасностью.

Структура, морфология, текстурные и термические свойства прекурсора и нанокомпозита  $\text{TiO}_2/\text{C}$  были изучены с использованием рентгенофазового (РФА), термогравиметрического (ДТА-ТГ), ИК-, КР-спектроскопического методов анализа, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Согласно данным РФА, образцы после отжига глицеролата титана в токе азота при  $t \leq 400$  °С являются рентгеноаморфными. Увеличение температуры отжига до 600 °С приводит к образованию диоксида титана со структурой анатаза. Дальнейшее повышение температуры синтеза до 850 °С сопровождается появлением в образцах композита  $\text{TiO}_2/\text{C}$  в качестве примесной фазы диоксида титана рутильной модификации. Наличие углерода в композите подтвердили данными КР-спектроскопии. В высокочастотной области КР-спектра наблюдаются две достаточно интенсивные линии, характерные для графитоподобного углерода:  $1350 \text{ см}^{-1}$  и  $1600 \text{ см}^{-1}$ . Структурные превращения композита на основе диоксида титана в процессе синтеза были дополнительно изучены с помощью ИК- и КР-спектроскопии. По данным КР-спектроскопии формирование структуры анатаза наблюдается при температуре 360 °С. На колебательном спектре нанокомпозита, синтезированного при 850 °С, помимо линий, характерных для анатаза, имеются также линии, соответствующие рутильной модификации  $\text{TiO}_2$ . Данные ДТА-ТГ на воздухе позволили оценить содержание углерода в образцах. На кривых ДТА фиксируются экзотермические эффекты, соответствующие окислению углерода, входящего в состав композита. На ИК-спектрах нанокомпозитов в диапазоне  $900\text{--}500 \text{ см}^{-1}$  проявляются колебания  $\text{Ti-O}$  связей. Согласно СЭМ, частицы композита  $\text{TiO}_2/\text{C}$  имеют стержневую морфологию, сохраняющуюся до 850 °С. Размер частиц составляет 5-28 нм.

Таким образом, показано, что условия синтеза играют огромную роль в формировании нанокомпозита с определенным фазовым составом, размером частиц, объемным и поверхностным свойством.

*Работа поддержана Министерством образования и науки РФ в рамках проектной части государственного задания № 4.1270.2014/К, программой 211 Правительства Российской Федерации № 02.А03.21.0006.*

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СВЯЗОК Fe-Cu-Co-Ni ДЛЯ АЛМАЗНОГО РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

Фатьянов К.Ю., Логинов П.А., Левашов Е.А.

НИТУ «МИСус», Москва

fatyanovky@gmail.com

При обработке конструкций из бетона, железобетона, а также изделий из натурального и искусственного камня применяют инструмент на основе металлических порошковых композитов (связок), заключающих в себе частицы сверхтвердых материалов (СТМ), например, синтетического алмаза или кубического нитрида бора. Такой инструмент изготавливают в виде дисковых и канатных пил, кольцевых сверл и пр. Основную роль в процессе резания играют монокристаллы (СТМ), так как они снимают слои обрабатываемого материала. При этом связка должна изнашиваться синхронно с износом режущих частиц. В таком случае будет достигнут правильный баланс производительности и ресурса режущего инструмента.

Прочность, твердость и ударная вязкость являются важнейшими свойствами связок, близко коррелирующими с прочностью алмазоудержания. Повышение данных характеристик можно обеспечить за счет варьирования химического состава связки, предварительной обработки порошковых смесей в планетарных центробежных мельницах (ПЦМ) и введения упрочняющих наноразмерных частиц ( $ZrO_2$ , WC и h-BN).

Основной целью данного исследования является получение связок состава Fe-Cu-Co-Ni из отечественных порошков и сравнение их свойств с широко известными связками аналогичного состава MX1480 (Eurotungstene, Франция). В качестве исходных материалов использовались карбонильные порошки железа, кобальта, никеля и порошок меди, полученный методом электролитического осаждения. В ходе работы рассмотрено влияние содержания Ni (5-30 масс. %) на процессы механического легирования, а также на прочность, твердость и ударную вязкость связки. Установлено, что образцы, содержащие 5, 20 и 30 % никеля, характеризовались прочностью при изгибе 1070 – 1100 МПа (у MX1480 – 1050 МПа). Их твердость в зависимости от концентрации никеля варьировалась от 98 до 101 HRB, что лишь немного ниже, чем у MX1480. Наибольшее влияние добавка никеля оказывает на ударную вязкость связки. С увеличением его концентрации от 5 до 30 масс. % ударная вязкость повышается с 5 до 9 Дж/мм<sup>2</sup>, что в 3 раза выше, чем у зарубежного аналога.

Также изучено влияние режимов обработки исходного порошковых смесей в ПЦМ марок «МПП-1» и «Активатор-2S» на структуру и свойства связок. При различных значениях центробежного фактора и продолжительности обработки были получены порошковые смеси, состоящие из отдельных частиц исходных порошков, и композиционных частиц со слоистой и однородной структурой.

По результатам испытаний механических свойств были определены оптимальные концентрации наночастиц  $ZrO_2$ , WC и h-BN в связке Fe-Cu-Co-Ni. За счет их введения удалось повысить прочность связок на 50-100 МПа и твердость на 5-7 HRC.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Москвы в рамках научного проекта № 15-38-70019 «мол\_a\_мос».*

## **КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И НАНОЧАСТИЦ CuO**

Федоров Л.Ю., Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А.

*Сибирский федеральный университет, Красноярск  
1401-87@mail.ru*

В широком ряду композиционных материалов, композиты на основе полимерных матриц допированных нанодисперсными частицами занимают особое место ввиду значительного повышения исходных характеристик даже при малых концентрациях наполнителя [1]. Важным аспектом при создании таких материалов является хорошо контролируемый процесс формирования композиции. Необходимо достижение предельного уровня гомогенизации и адгезии матрицы с наполнителем в композите, потенциально реализуемое при *in situ* модифицировании, опробованное нами ранее [2].

В настоящем сообщении приведены результаты электронно-микроскопических исследований полимерных порошков СВМПЭ с осажденными на них нанодисперсными частицами, полученных вакуумно-дуговым расплавлением и диспергированием металлического медного катода.

На рис. 1 представлена сравнительная СЭМ микрофотография чистого СВМПЭ (слева) и полимера с нанесенными на поверхность наночастицами оксида меди (справа). Видно, во-первых, структура полимерного порошка не претерпевает видимых изменений вследствие проводимой обработки. Отсутствуют оплавленные или поврежденные от воздействия низкотемпературной плазмы микрогранулы. Во-вторых,



можно отметить характерное распределение нанодисперсных частиц по поверхности полимерных микрогранул.

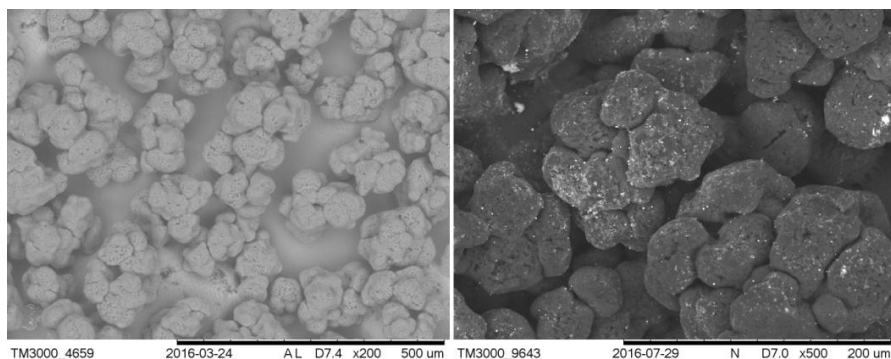


Рис. 1. СЭМ микрофотография чистого СВМПЭ (слева) и СВМПЭ + CuO (справа).

Они распределены «островками» равномерно по всей поверхности, оставляя «открытыми» участки полимера. Это должно способствовать более полному спеканию в дальнейшем, поскольку известно [3], что при превышении некоторого порогового значения концентрации неорганического наполнителя заметно снижаются физико-механические свойства композита, по причине концентрации наполнителя по границам зерен СВМПЭ.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 16-33-00137 мол\_а.*

1. Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена: свойства, перспективы использования / Г. Е. Селютин, Гаврилов Ю. Ю., Воскресенская Е. Н. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. 2010. №18. С. 375-388.
2. Устройство для осаждения наночастиц на полимерные порошковые материалы / И. В. Карпов, Ушаков А. В., Федоров Л. Ю. и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. № 80 (4). С. 47-50.
3. Senatov F. S., Baranov A. A., Muratov D. S., Gorshenkov M. V., Kaloshkin S. D., Tcherdyntsev V. V. Microstructure and Properties of Composite Materials Based on UHMWPE After Mechanical Activation. *J. of Alloys and Compounds*. 2014. vol. 615, no S1, p. S573-S577.

## ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА

Хазова К.М.<sup>1</sup>, Козлов Д.А.<sup>1</sup>, Лебедев В.А.<sup>1,2</sup>, Гаршев А.В.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>МГУ им.М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

<sup>2</sup>МГУ им.М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

<sup>3</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
dly.rabota.kr@yandex.ru

Благодаря высокой фотокаталитической активности (ФКА), низкой стоимости и химической стабильности  $\text{TiO}_2$  успешно применяется в качестве фотокатализатора. Многие органические соединения могут быть окислены в водном растворе на поверхности порошков  $\text{TiO}_2$  при облучении светом ультрафиолетового (УФ) диапазона. Для повышения его ФКА предлагается, в частности, использование композиционных материалов  $\text{TiO}_2$ -полупроводник. В качестве модифицирующего полупроводника использовался  $\text{WO}_3$ , так как нанокompозиты  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ , согласно литературным данным, являются перспективными фотокатализаторами.

Композиты  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  (2, 4, 6, 8, 15, 30, 60%  $\text{WO}_3$ ) были синтезированы путем пропитки коммерческого препарата  $\text{TiO}_2$  Aeroxide P25 Degussa прекурсорами оксида вольфрама (вольфрамовая кислота и метавольфрамат аммония). Для равномерности нанесения пропитка проводилась при вакуумировании. После пропитки суспензии были заморожены жидким азотом и высушены сублимационной сушкой. Отжигом полученных препаратов при 500°C в течение 2 часов были получены композиты  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ .

Кроме того, композиты  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  были получены гидротермальным методом из раствора сульфата титанила и метавольфрамата аммония. Часть композитов, полученных путем гидротермального синтеза, подвергли отжигу при 300 °C в течение 2 часов.

Полученные образцы были исследованы методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции азота, спектроскопии диффузного отражения, просвечивающей и растровой электронной микроскопии с рентгеноспектральным микроанализом.

Было установлено, что  $\text{WO}_3$  в полученных композитах распределён равномерно. Показано, что при массовой доле менее 8% выделенной фазы оксида вольфрама по данным рентгенофазового анализа не наблюдается, а сами препараты не имеют характерной для  $\text{WO}_3$  жёлтой окраски. Установлено, что наибольшей ФКА среди композиционных материалов  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  обладают образцы с массовой долей оксида вольфрама 4 и 8%.

По описанным выше методикам в качестве образца сравнения также был получен чистый оксид вольфрама моноклинной и гексагональной сингонии.

Использование гидротермального метода синтеза приводит к образованию гексагональной фазы оксида вольфрама, в то время как при синтезе методом импрегнации образуется моноклинная фаза оксида вольфрама. После дополнительного отжига на воздухе гексагональная фаза переходит в моноклинную фазу  $WO_3$  с соответствующим переходом цвета образцов из синего в желтый. Показано, что ФКА данных композитов с дополнительной термической обработкой повышается, что может быть связано с уменьшением кислородных вакансий в полученных образцах.

Измерение фотокаталитической активности полученных композиционных материалов производилось по реакции разложения модельного красителя метилового оранжевого.

*Работа проводилась при поддержке Программы научного развития МГУ им. М.В. Ломоносова и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №15-03-99537 А.*

## КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЦЕМЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТ-ГИПС

Хайрутдинова Д.Р., Смирнов В.В., Антонова О.С., Смирнов С.В.,  
Гольдберг М.А., Баринов С.М.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
dvdr@list.ru*

В настоящее время для замещения поврежденных костных тканей разработаны и уже нашли применение в клинической практике костные цементы на основе фосфатов кальция. Одним из определяющих факторов выбора цемента для регенерации костной ткани является скорость их биорезорбции. Увеличение скорости резорбции приводит к более быстрому образованию костной ткани. Используемые на данный момент наиболее резорбируемые цементы на основе двухводного дикальцийфосфата (ДКФД, брушитовые цементы) обладают скоростью резорбции (полное растворение в течение 6–12 нед.), сопоставимой со скоростью образования новой костной ткани [1, 2]. Основным недостатком таких цемента является их низкая прочность, что может приводить к деструкции и деформации цементного материала в зоне заполненного дефекта и, как следствие, к неоднородному формированию новой костной ткани. Поэтому брушитовые цементы могут применяться только для пластики небольших по размеру дефектов. Это является

главной причиной ограничения использования цемента в регенеративной костной медицине. В связи с этим одним из перспективных направлений развития костных цемента является создание композиционных материалов, в которых за счет введения второго компонента можно управлять кинетикой биорезорбции и механическими свойствами.

Целью работы являлось получение и исследование новых композиционных материалов на основе ДКФД, содержащих в качестве второй фазы гипс (СК). Выбор второго компонента обусловлен его более высокой прочностью.

В настоящей работе исследовали фазообразование, время схватывания и прочность композиционных материалов в системе ДКФД–СК. Цементы ДКФД–СК были синтезированы путем взаимодействия аморфного фосфата кальция и полуводного гипса с жидкостью на основе ортофосфорной кислоты, содержащей магний и калий. Полученные цементные материалы имеют максимальную прочность до 60 МПа, обладают однородной микроструктурой с средним размером кристаллов 1–2 мкм и временем схватывания 6–7 мин. Подобные цементы могут найти потенциальное применение в медицине для пластики костных дефектов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 15-03-01729 а.*

#### **Список литературы**

1. Böhner M. // *Europ. Cells and Mater.* 2010. V. 1. P. 1–12
2. Dorozhkin S.V. // *Materials.* 2009. V. 2. P. 221–291.

### **НАНОКОМПОЗИТЫ, АРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: СИНТЕЗ, МОДЕЛИРОВАНИЕ, ОПТИМИЗАЦИЯ**

Кольцова Э.М., Федосова Н.А., Попова Н.А., Шанёва А.С.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Москва, kolts@muctr.ru*

В работе проведены исследования по искровому плазменному спеканию с целью получения керамоматричного нанокompозита  $Al_2O_3$ -УНТ (с содержанием УНТ от 20 до 50 об. %) со свойствами: пористость < 0,1 %, прочность на изгиб (580 - 640 МПа), микротвердость (19,4 - 19,6 ГПа), трещиностойкость (6,2 – 7,2 МПа·см<sup>1/2</sup>). В ходе эксперимента варьировали параметры: содержание УНТ, скорость нагрева, температуру нагрева, время выдержки. Результаты исследований представлены в таблице 1.

Таблица 1.

Режим спекания и свойства композитов  $Al_2O_3$ -УНТ, полученных методом ИПС.

| УНТ,<br>%об. | Скорость<br>нагрева,<br>°С/мин | Температур<br>а спекания,<br>°С | Пористость,<br>% | Прочность<br>на изгиб,<br>МПа | Микро-<br>твердость,<br>ГПа | Трещиносто<br>йкость,<br>МПа·м <sup>1/2</sup> |
|--------------|--------------------------------|---------------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------------------|-----------------------------------------------|
| 50           | 350                            | 1500                            | 3,05             | 580 ± 5,0                     | 17,9                        | 5,9                                           |
| 50           | 367                            | 1550                            | 0,26             | 630 ± 5,0                     | 19,3                        | 6,9                                           |
| 50           | 383                            | 1600                            | 0,20             | 640 ± 5,0                     | 19,4                        | 7,2                                           |
| 30           | 200                            | 1500                            | 10,33            | 250 ± 5,0                     | 16,5                        | 4,5                                           |
| 30           | 200                            | 1550                            | 3,21             | 470 ± 5,0                     | 18,6                        | 5,1                                           |
| 30           | 200                            | 1600                            | <0,1             | 550 ± 5,0                     | 19,6                        | 6,9                                           |
| 20           | 300                            | 1500                            | 5,78             | 390 ± 5,0                     | 17,3                        | 4,6                                           |
| 20           | 300                            | 1550                            | 2,12             | 430 ± 5,0                     | 18,1                        | 4,8                                           |
| 20           | 300                            | 1600                            | <0,1             | 520 ± 5,0                     | 19,6                        | 6,2                                           |
| 0            | 300                            | 1500                            | 6,98             | 380 ± 5,0                     | 19,2                        | 2,4                                           |
| 0            | 367                            | 1550                            | 0,11             | 410 ± 5,0                     | 20,7                        | 2,9                                           |
| 0            | 200                            | 1600                            | <0,1             | 430 ± 5,0                     | 21,1                        | 3,5                                           |

Для математического моделирования процесса искрового плазменного спекания нанокompозита использовали уравнения изменения числа пор по размерам в ходе процесса спекания в виде:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f \eta}{\partial l} = 0$$

где  $f$  – плотность функции распределения пор по размерам,  $\eta$  – скорость изменения поры,  $l$  – диаметр поры,  $t$  – время процесса.

Рассматривались 2 стадии процесса спекания: нагрев, выдержка; для каждой из стадий по соотношениям Онзагера записывали выражения для скорости изменения поры по размерам. На основе проведения экспериментальных исследований и вычислительного эксперимента были найдены оптимальные режимы проведения процесса для содержания УНТ от 20 до 50 % для получения заданных свойств. Показано, что при получении беспористого композита при скорости нагрева 383 °С/мин содержащие УНТ не должно превышать 30 об. %, для скорости нагрева 300 °С/мин – 20 об. %, для 200 °С/мин – 15 об. %.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ в рамках научного проекта № 14-19-00522.*

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОЛИСТИРОЛА

Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
Россия, 79851209347@yandex.ru, xasanova-l@mail.ru*

В последние годы наблюдается рост интереса к пористым полимерным наноматериалам. Один из методов получения данных материалов основан на полимеризации обратных высококонцентрированных эмульсий (ВКЭ). При полимеризации непрерывной фазы эмульсии, состоящей из мономера, образуется полимерный каркас. Поры в материале формируются на месте капель водной фазы. Данный метод позволяет получать высокопористые материалы с толщиной стенок от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров, изменяя долю дисперсной фазы исходной обратной ВКЭ.

Материалы, полученные таким методом, перспективны для использования в качестве сорбентов органических жидкостей, хроматографии, катализа и др. Введение в полимерную матрицу различных наночастиц приводит к улучшению характеристик данного материала, а также позволяет получить нанокомпозиты с заданными свойствами.

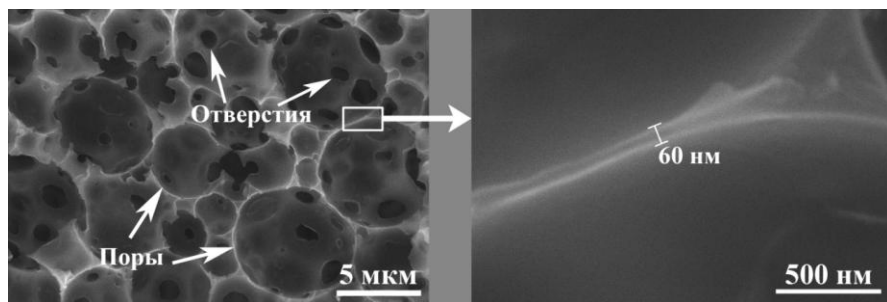


Рис. 1. Микрофотографии образца пористого полистирола с пористостью 85%.

В данной работе были получены образцы пористого полистирола на основе обратной ВКЭ с долей дисперсной фазы 0,85. Дисперсионная среда эмульсии состояла из стирола. После полимеризации непрерывной фазы остатки водной фазы удалялись помощью лиофильной сушки.

Пористость полимерного материала рассчитывали по уравнению  $\Pi = (1 - \rho/\rho_{\text{ист}})$ , где  $\rho$  – кажущаяся плотность, г/см<sup>3</sup>;  $\rho_{\text{ист}}$  – истинная

плотность, г/см<sup>3</sup>. Истинную плотность измеряли методом твердотельной денситометрии, а кажущуюся плотность, как отношение массы образца к его объему. Расчетная пористость материала составила 85,5±1,0%, что соответствует доле дисперсной фазы в исходной обратной ВКЭ.

Исследование морфологии поверхности образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (JSM-6510LV, JOEL) с предварительным нанесением проводящего слоя платины. На рис. 1 приведена микрофотография полученного образца.

По микрофотографиям образца был определен средний размер пор и отверстий. Средний диаметр пор составил 3,8±0,5 мкм, а средний диаметр отверстий 0,8±0,1 мкм. Установлено, что при пористости материала 85% толщина прослоек между порами была равна ~ 60 нм.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках базовой части госзадания №2014/171.*

## **МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕННОГО ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Гасенкова И.В., Андрухович И.М.

*ГНПО «Оптика, оптоэлектроника и лазерная техника», Минск, Беларусь  
irini.andrukhovich@gmail.com*

В настоящее время пористый анодный оксид алюминия применяется в качестве шаблона для получения нанокристаллов, нанотрубок, нановолокон, квантовых точек, при производстве фильтров, в приборостроении, в биомедицине и оптоэлектронике. Параметры анодного оксида алюминия зависят от технологических условий формирования и типа электролита, что дает возможность получения оксида с заданными характеристиками для различных областей применения.

В работе обобщены данные по исследованию влияния режимов окисления и составов электролитов на геометрические параметры анодного оксида алюминия. Рассмотрено формирование анодного оксида алюминия в потенциостатическом, гальваностатическом и комбинированном режимах анодирования при различных напряжениях и плотностях тока. Использованы электролиты из щавелевой кислоты, серной кислоты и на основе щавелевой и лимонной кислот с различными растворителями.

Приведены данные о предварительной подготовке алюминия, которая состоит из обезжиривания в органическом растворителе, рихтовки и электрохимической полировки. Выявлены технологические



приемы подготовки алюминия, исключаяющие высокотемпературный отжиг, обеспечивающие получение упорядоченного анодного оксида алюминия. Полученную технологию можно рассматривать как альтернативный вариант подготовки алюминия перед анодированием.

Установлено, что использование предложенной подготовки алюминия, позволяет формировать упорядоченный пористый анодный оксид алюминия с морфологическими параметрами описанными в литературе в аналогичных технологических режимах. При двухстадийном анодировании в щавелевокислом электролите в потенциостатическом режиме при напряжении анодирования 40 В, получены соответствующие литературным данным размеры ячейки 100 нм и размеры поры 45 нм.

Показано, что наибольшая степень упорядочения оксида при анодировании в гальваностатическом режиме достигается при плотности тока  $70 \text{ мА/см}^2$  в 0,3М растворе щавелевой кислоты. Размер ячеек такого оксида составляет 225 нм, диаметр пор – 50 нм. При использовании комплексного электролита, состоящего из щавелевой и лимонной кислот (0,35% щавелевой кислоты и 1% лимонной кислоты), формируется анодный оксид алюминия с меньшей степенью упорядочения при больших размерах ячеек. При плотности тока  $7 \text{ мА/см}^2$  в данном электролите размер ячеек оксида составляет 200-400 нм, размер пор порядка 70 нм.

Определены линейная зависимость геометрических параметров оксида, полученного в сернокислом электролите, от приложенного напряжения и коэффициент пропорциональности для упорядоченного оксида, выращенного в 1М водном растворе серной кислоты, равный  $2,5 \text{ нм} \cdot \text{В}^{-1}$  в диапазоне напряжений от 17 до 24 В, что совпадает со значением, приведенным в литературе. Добавление в сернокислый электролит этиленгликоля приводит к расширению диапазона напряжений, когда возможно анодирование без пробоя, что позволяет получать упорядоченный анодный оксид алюминия от 19 В до 36 В, вместо 24 В в растворе серной кислоты без этиленгликоля. Упорядоченный анодный алюминия характеризуется следующими морфологическими характеристиками: размер пор 13 – 27 нм и размер ячеек 47 – 91 нм.

Установлены условия анодирования, при которых упорядоченный анодный оксид алюминия характеризуется минимальный размером пор 13 нм, что свойственно при использовании электролитов серной кислоты, и увеличенным размером ячеек до 400 нм при использовании комплексного электролита в умеренных режимах анодирования.



**НАПРЯЖЕНИЯ НЕСООТВЕТСТВИЯ И ИХ РЕЛАКСАЦИЯ В КОМПОЗИТНОЙ НАНОПРОВОЛОКЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ СООСНОЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЕ ВКЛЮЧЕНИЕ КОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ**

Мордасова Е.А.<sup>1</sup>, Гуткин М.Ю.<sup>1-3</sup>, Колесникова А.Л.<sup>2-4</sup>, Романов А.Е.<sup>3-5</sup>

<sup>1</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург*

<sup>2</sup>*Институт проблем машиноведения РАН, Санкт-Петербург*

<sup>3</sup>*Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург*

<sup>4</sup>*Тольяттинский государственный университет, Тольятти*

<sup>5</sup>*Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург*

*katj\_al@yahoo.com; m.y.gutkin@gmail.com;*

*annakolesnikovaphysics@gmail.com; aer@mail.ioffe.ru*

В настоящее время большое внимание привлекают композитные нанопроволоки, содержащие дискретные включения (квантовые точки), которые представляют большой интерес для многих областей современной техники: для наноэлектроники, оптоэлектроники, фотоники, плазмоники и т.д. Функциональные свойства таких композитных нанопроволок сильно зависят от остаточных механических напряжений, вызванных несоответствием кристаллических решеток составляющих композита, и от дефектов несоответствия, образовавшихся в процессе релаксации этих напряжений. Этим обусловлена необходимость разработки теоретических моделей напряженно-деформированного состояния и механизмов его релаксации в композитных нанопроволоках. Примером такой модели может служить цилиндрическое включение конечной длины, обладающее собственной осевой деформацией и расположенное соосно нанопроволоке [1]. Полученное в [1] решение соответствующей граничной задачи теории упругости было использовано для моделирования релаксации напряжений в такой системе [1]. Оно также применялось при разработке теоретической модели релаксации остаточных напряжений в пентагональной нанопроволоке неоднородного атомного состава за счет формирования периодического ансамбля выделений в виде дискообразных квантовых точек оптимальных размеров и плотности распределения вдоль оси нанопроволоки [2,3]. Недостатком модели [1] было то, что учитывалась только осевая компонента собственной деформации включения, что существенно ограничивает возможности по дальнейшему применению решения [1]. В настоящей работе предложено обобщение этого решения на случай независимых осевой и радиальной собственных деформаций включения, и исследованы

условия релаксации напряжений несоответствия за счет образования вокруг включения призматической петли дислокации несоответствия. Для этого сначала решается граничная задача теории упругости о круговой радиальной дисклинационной петле (дислокации Сомилианы) [4-6], расположенной осесимметрично в бесконечном цилиндре. Диполь таких петель с плечом, равным длине включения, дает решение упругой задачи для включения с радиальной собственной деформацией, а суперпозиция этого решения с решением [1] дает поля напряжения включения в общем случае. На основе найденного решения определены критические условия образования вокруг включения призматической петли дислокации несоответствия.

### **Литература**

- [1] M.Yu. Gutkin, K.V. Kuzmin, A.G. Sheinerman, Phys. Stat. Sol. B 248 (2011) 1651.
- [2] M.Yu. Gutkin, S.N. Panpurin, J. Macromolecular Science B: Physics 52 (2013) 1756.
- [3] М.Ю. Гуткин, С.Н. Панпурин, ФТТ 56 (2014) 1141.
- [4] А.Л. Колесникова, А.Е. Романов, ФТТ 45 (2003) 1626.
- [5] A.L. Kolesnikova, A.E. Romanov, J. Appl. Mech. 71 (2004) 409.
- [6] R.J.H. Paynter, D.A. Hills, A.M. Korsunsky, Int. J. Solids Struct. 44 (2007) 6653.

## **НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ И АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА “КЕРН-ДП” АНИЗОТРОПИИ**

Онанко Ю.А., Продайвода Г.Т., Выжва С.А., Онанко А.П., Кулиш Н.П.,  
Дмитренко О.П., Колендо А.Ю., Куцевол Н.В.  
*Киевский национальный университет, Киев, Украина*  
*onanko@univ.kiev.ua*

Изучалось влияние ультразвуковой деформации на механические характеристики нанокompозитов на основе многостенных углеродных нанотрубок (МСУНТ). Разработана автоматизированная система “КЕРН-ДП” для анализа параметров анизотропии.

Для измерения механических характеристик: статического модуля упругости  $E$ , предела упругости  $\sigma_E$ , предела текучести  $\sigma_{0.2}$ , предела прочности  $\sigma_M$  путем построения диаграммы напряжения - деформация  $\sigma - \epsilon$  при кратковременном одноосном обрабатываемом сжатии - растяжении использовалась модернизированная установка „АЛА-ТОО” (ИМАШ-20-75) [1]. Для радиационно сшитого гидрогеля ХХ-6 на рис. 1 статический модуль упругости  $E \approx 82,4$  КПа при сжатии,  $E \approx 23,5$  КПа при

растяжении; предел упругости  $\sigma_E \approx 0,042 \pm 0,005$  МПа; эффективный предел текучести  $\sigma_{ТЕК} \approx 0,065 \pm 0,005$  МПа; предел прочности  $\sigma_M \approx 0,085 \pm 0,005$  МПа.

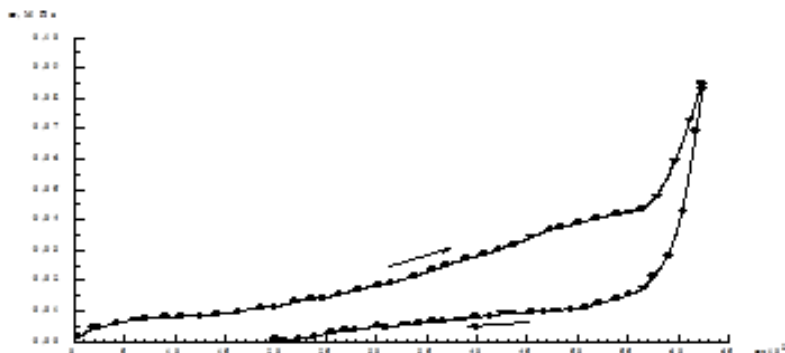


Рис. 1. Диаграмма напряжение – деформация  $\sigma - \epsilon$  радиационно сшитого гидрогеля XX-6.

Для радиационно сшитого гидрогеля XIX-223 на рис. 2 статический модуль упругости  $E \approx 91,4$  КПа при сжатии,  $E \approx 90,5$  КПа при растяжении; предел упругости  $\sigma_E \approx 0,032 \pm 0,005$  МПа; эффективный предел текучести  $\sigma_{ПЛ} \approx 0,051 \pm 0,005$  МПа; предел прочности  $\sigma_M \approx 0,093 \pm 0,005$  МПа.

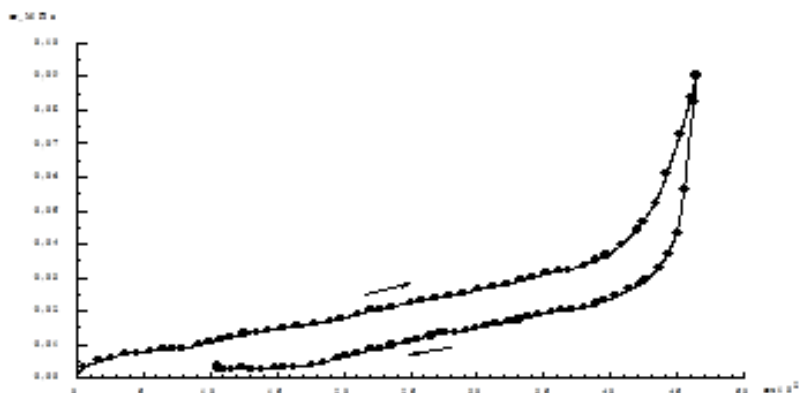


Рис. 2. Диаграмма напряжение – деформация  $\sigma - \epsilon$  радиационно сшитого гидрогеля XIX-223.

Корреляция кристаллической и аморфной компоненты макромолекул полимеров, которые взаимодействуют с твердыми

МСУНТ, влияет на неупругие и упругие характеристики нанокompозитов.

### Литература

1. Онанко Ю.А. Автоматизированная система анализа данных измерений анизотропии в горных породах // Геоинформатика. – 2013. - № 2(46). - С. 55-60.

### ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O-SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$

Пакленков В.В., Васильев А.В.

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

*vladpaklenkov@mail.ru*

Двойные перовскиты вблизи температуры Кюри способны сильно менять электрическое сопротивление в приложенном магнитном поле, это так называемый эффект колоссального магнитосопротивления (КМС). Такие материалы являются перспективными для изготовления различных магниточувствительных датчиков. Одним из вариантов получения подобных материалов может быть кристаллизация перовскитов в многокомпонентном оксидном стекле. В результате может образоваться стеклокерамический композит, в котором зерна перовскита находятся в аморфной или кристаллической боратной матрице и разделены диэлектрическими прослойками матричных фаз.

Были изучены две серии образцов: 1 (50 масс. %  $\text{Sr}_2\text{MoCrO}_6$ , 50 масс. %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) и 2 (60 масс. %  $\text{Sr}_2\text{MoCrO}_6$ , 40 масс. %  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ). Образцы стекол были получены закалкой расплава во вращающиеся металлические валки. По данным РФА для образцов стекол полученных плавлением при 1200 °С состав 2 содержит кристаллические фазы, что связано с меньшим содержанием стеклообразующего оксида бора в составе. Поскольку состав 1 более перспективен ввиду отсутствия кристаллических фаз, то для него была проведена серия плавок при различных температурах: 1100 °С, 1200 °С, 1450 °С, соответственно. По данным РФА в образце 1100 содержится примесь  $\text{SrMoO}_4$ , в образце 1200 кристаллических фаз не обнаружено, а в образце 1450 присутствует  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Для аморфизованного образца 1200 был проведен дифференциальный термический анализ (ДТА). Образец нагревался от комнатной температуры до 850 °С. Была получена кривая ДТА с небольшими экзотермическими пиками при 530 и 575 °С, большим

экзотермическим пиком при  $600^{\circ}\text{C}$  и эндотермическим пиком средней интенсивности при  $690^{\circ}\text{C}$ .

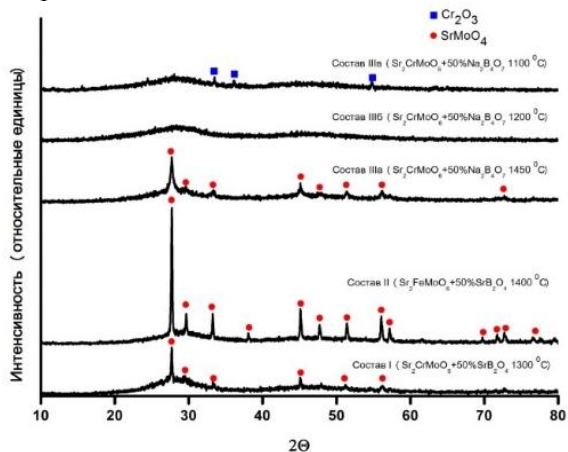


Рис. 1. РФА аморфизованных образцов.

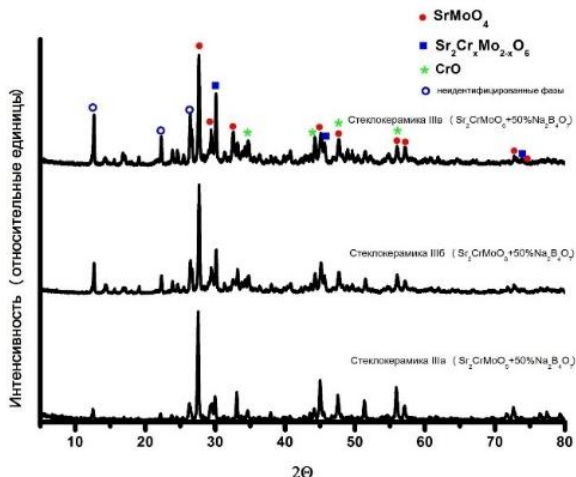


Рис. 2. РФА стеклокерамики.

Для определения фазового состава стеклокерамики были произведены изотермические отжиги образцов стекол в токе аргона насыщенного парами аммиака при температуре  $750$  и  $800^{\circ}\text{C}$ . Было показано, что все образцы имеют одинаковый фазовый состав ( $\text{SrMoO}_4$ , перовскит,  $\text{CrO}$ ), однако их содержание различно. При переходе от  $1100$ - $750$  к  $1200$ - $750$  происходит снижение содержания молибдата стронция ( $\text{SrMoO}_4$ ) и увеличение содержания перовскита и оксида хрома (II).

Таким образом, было показано, что температура термостатирования расплава, а также условия последующей термообработки существенно влияют на состав и свойства стеклокерамики. *Работа поддержана грантом РФФИ 16-03-00888-А.*

## **СИНТЕЗ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННОГО ПОРИСТОГО $\text{Al}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ФОЛЬГ**

Прокушева Е.Р., Животенко О.С., Сладкопцев Б.В., Донцов А.И.

*Воронежский государственный университет, Воронеж  
prolen14@gmail.com*

Мембраны на основе нанопористого оксида алюминия, благодаря своим уникальным свойствам, используются в качестве фильтроэлементов для очистки жидких и газовых сред, пневмоглушителей для снижения шума пневматических устройств, защиты датчиков и сенсоров от загрязнений и механических повреждений, для дегазации сжиженных газов.

Цель настоящей работы – установление влияния размера зерна алюминия на морфологические параметры высокоупорядоченного пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , создаваемого анодным оксидированием катаной алюминиевой фольги.

В работе использовали катаную алюминиевую фольгу толщиной 50 мкм, которую для увеличения среднего размера зерна отжигали резистивным методом в вакууме; варьируемыми параметрами служили плотность тока и число стадий. В дальнейшем обработку поверхности фольги осуществляли методом электрохимической полировки в электролите состава  $\text{CrO}_3 : \text{H}_3\text{PO}_4$  (конц.) :  $\text{H}_2\text{O} = 46 \text{ г} : 209 \text{ мл} : 41 \text{ мл}$  при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Одностороннее анодное оксидирование проводили в одну и две стадии в 0,3 М растворе щавелевой кислоты  $(\text{COOH})_2$  в потенциостатическом режиме при напряжении 40 В. После первой стадии, длительность которой составляла 30 мин, снимали «жертвенный слой» в растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{CrO}_3$ . Вторую стадию проводили в течение 60 мин. Непрореагировавший алюминий удаляли путем травления в 0,5 М растворе  $\text{CuCl}_2$  в 5%  $\text{HCl}$  до полного растворения металла. С помощью метода атомно-силовой микроскопии (Solver P47) проводили исследование морфологии поверхности синтезированного пористого  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

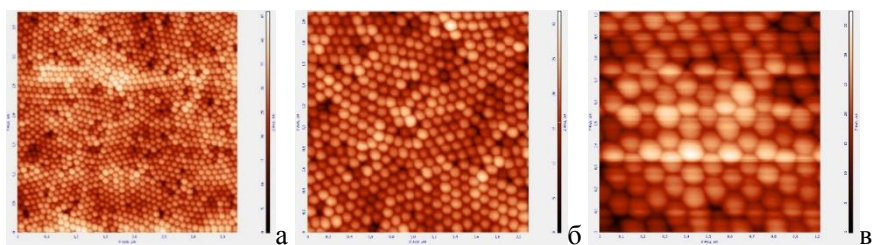


Рис. 1. АСМ-изображения поверхности пористого оксида алюминия, синтезированного односторонним двухстадийным анодированием в потенциостатическом режиме при  $U = 40\text{В}$ . Размер области сканирования: а -  $4 \times 4\text{ мкм}$ ; б -  $2 \times 2\text{ мкм}$ ; в -  $1 \times 1\text{ мкм}$ .

Установлено, что при одностороннем двухстадийном анодировании в электролите на основе щавелевой кислоты образуется упорядоченная пористая структура, что иллюстрируют АСМ-сканы (рис. 1). Упорядоченные поры на образцах имеют внешний средний диаметр 100 нм и гексагональную плотную упаковку. Поры обладают трансляционной симметрией (до 9 трансляций).

Снижение дисперсности зеренной структуры после отжига и уменьшение шероховатости в результате последующей электрохимической полировки обеспечивают высокую эффективность для формирования упорядоченного массива пористого оксида алюминия при химическом анодировании фольги.

*Данная работа поддержана Министерством образования и науки РФ в рамках госзадания вузам (проект № 848).*

## КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ

Ситанская А.В., Кнотько А.В.

МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва  
da.nastya.da@inbox.ru

Кости составляют основу опорно-двигательного аппарата человека и представляют собой достаточно сложные системы, состоящие как из органической, так и неорганической компонент. В связи с этим возникает потребность в создании биорезорбируемых имплантатов, способных через некоторое время заместиться собственной костной тканью организма, не оставляя имевшихся дефектов. Такими материалами являются различные композиты на основе фосфатов кальция. При этом достаточно часто встречающаяся необходимость заполнения имплантатом дефектов

сложной формы требует использования кальций-фосфатных цементных материалов. При использовании таких материалов важно, чтобы кислотность жидкой фазы, контактирующей с цементным материалов не очень сильно отклонялась от нейтральной.

В данной работе исследовалась кинетика изменения pH, связанная с процессами гидролиза, при контакте затвердевших цементов на основе брусита ( $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или монетита  $\text{CaHPO}_4$ , получаемых по реакции  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  с фосфорной кислотой. Также было изучено влияние на гидролиз цементных материалов дисперсного армирования их цементов силикатными (базальтовыми) волокнами как промышленными, так и подвергнутыми окислительному отжигу с целью повышения основности поверхности.

В результате выполнения работы было показано что

Для решения этой задачи были изготовлены стандартные растворы нитрата кальция и гидрофосфата аммония, сливаемые в заданном порядке и отношении, после чего выпавший осадок высушивался и анализировался методами рентгенофазового анализа и электронной микроскопии. Эти осадки также отжигались в заданном интервале температур с последующим снятием и анализом рентгенограмм.

В ходе работы было установлено следующее:

1. Анализ кинетики изменения кислотности раствора, контактирующего с затвердевшим фосфатным цементом, с последующей аппроксимацией формулой Авраами-Колмогорова позволяет предположить лимитирующую стадию гидролиза цемента, различную для различных исследованных образцов.

2. Механизм гидролиза определяется не только формой исходного фосфата, но и состоянием поверхности (химическим и морфологическим на микро- и наноразмерном уровне), на которой происходит рост частиц новой фазы.

3. Гидролиз рассмотренных образцов затвердевшего кальций-фосфатного цемента в различных случаях может приводить как к росту, так и к падению кислотности водной фазы, но при этом не сопровождается значительным изменением pH, что является благоприятным фактором для роста клеток при медицинском применении таких цементов. При этом повышенная основность введенного базальтового стекловолокна (особенно - окисленного волокна) полностью маскируется избытком фосфатов кальция в матрице.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 15-29-04871 офи-м).*



**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО – ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ И ОБЪЕМНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВАНИИ УСТАНОВЛЕНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЫ**

Скворцова А.Н.<sup>1</sup>, Толочко О.В.<sup>2</sup>, Кузнецов П.А.<sup>1</sup>, Фармаковский Б.В.<sup>1</sup>,  
Кольцова Т.С.<sup>2</sup>, Васильев А.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*ЦНИИ конструкционных материалов «Прометей», Санкт-Петербург,  
npk3@crism.ru*

<sup>2</sup>*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург, annelet@yandex.ru*

Развитие технологии современного машиностроения требует разработки все новых перспективных материалов. Новые материалы должны надежно работать в условиях высоких температур и арктического холода, при больших давлениях и в глубоком вакууме, в различных агрессивных средах. Применение легких композиционных материалов на основе алюминиевых сплавов позволит снизить вес конструкции при сохранении эксплуатационных характеристик и уменьшение стоимости изделия. Для создания таких материалов была разработана технология получения функционально – градиентных покрытий композиционных материалов на основе алюминий-углеродных нановолокон.

Путем изменения концентрации катализатора Ni были получены композиционные материалы, содержащие от 0,63 до 2,2 мас. % углерода. Полученные порошки были изучены методом сканирующей электронной микроскопии (рис. 1). Из микроизображений видно, что углеродный продукт имеет трубчатую конструкцию и практически полностью покрывает частицы матрицы. Углеродные структуры имеют диаметр от 50 до 100 нм и длину более 1 мкм.

Композиционные порошковые материалы содержащие 1 и 2 мас.% углеродных нановолокон были использованы для создания покрытий путем холодного газодинамического напыления на подложку из стали. Было установлено, что покрытие Al – УНВ увеличивает твердость на 60 % по сравнению с покрытием из чистого алюминия. Если среднее значение микротвердости по Виккерсу для покрытия из алюминия составляет 32 HV, то для Al - 1 мас.% УНВ и Al - 2 мас.% УНВ твердость покрытия увеличилась на 51 HV и 53 HV соответственно.

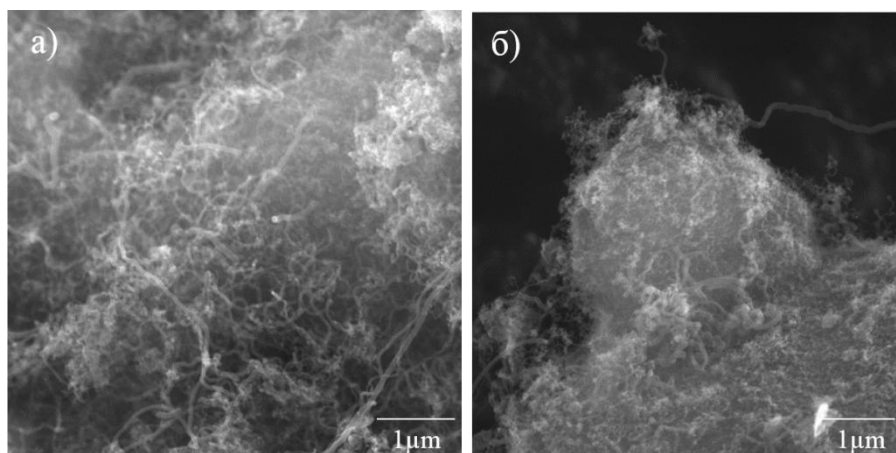


Рис.1 СЭМ изображения порошкового композиционного материала с содержанием углерода 1 мас. % (а) и 2 мас. % (б).

Разработанные технологические подходы введения углеродных нановолокон имеют реальную перспективу их практического использования в том числе в тяжело нагруженных узлах трения судового оборудования и арматуры, элементов корпусных конструкций современного автомобилестроения, элементов систем управления, подвергающихся интенсивным механическим воздействиям, агрессивным химическим реагентам и биоповреждениям. Благодаря своим уникальным физико – химическим свойствам, даже небольшие добавки углеродных нановолокон в различные металлические матрицы позволит значительно улучшить механические и коррозионностойкие свойства.

---

## ***СЕКЦИЯ 5***

***Инновационные применения  
нанотехнологий и развитие методов  
аттестации наноматериалов***

---

## УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

*Приглашенный доклад*

### **ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО И ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНО- ОБРАЗЦОВ КАЛЬЦИЕВЫХ ФОСФАТОВ**

Гафуров М.Р.<sup>1</sup>, Фадеева И.В.<sup>2</sup>, Кияева И.А.<sup>1</sup>, Мамин Г.В.<sup>1</sup>,

Биктагиров Т.Б.<sup>1</sup>, Габбасов Б.Ф.<sup>1</sup>, Орлинский С.Б.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Казанский федеральный университет, Казань*

<sup>2</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

Доклад посвящен обзору возможностей современных методов электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в изучении нано- и микро материалов биогенного и синтетического происхождения на основе фосфатов кальция (ФК). Изначальный интерес к микро- и нано- образцам ФК обусловил изучение процессов образования и маркеров кальцификации атеросклеротических отложений на стенках кровеносных артерий [1,2]. Анализ биологического материала в сравнении с модельными синтетическими образцами трикальцийфосфатов (ТКФ) [3,4] и гидроксиапатитов (ГА) [5-8] с различными ионными замещениями и размерами кристаллитов от 20 нм до 1 мкм потребовал применения нестандартных экспериментальных и расчетных методик ЭПР, а именно

- высокочастотных - для возможности измерения малого (менее 0,4 мм в поперечном сечении) образцов, увеличения чувствительности и спектрального разрешения;

- импульсных – для возможности разделять вклады от поверхностных и внутренних парамагнитных центров (ПЦ), используя различия их времен электронной релаксации и изучения эффектов содопирования (влияния наличия одного типа замещения на другой);

- двойного электрон-ядерного резонанса (ДЭЯР) – для определения структуры и локализации ПЦ;

- квантово-механических расчетов *ab-initio* в рамках моделей теории функционала плотности для соотнесения полученных экспериментально ЭПР параметров со структурой изученных материалов.

По результатам исследований опубликовано 18 научных работ в российских и международных журналах, получено 4 патента РФ на изобретения [1-11].

#### **Избранные публикации**

1. В.А. Абдульянов и др (2008). Письма в ЖЭТФ 88, 75

2. M. Gafurov et al. BioNanoScience (2016) in press DOI: 10.1007/s12668-016-0274-1
3. И.В. Фадеева и др (2016). Доклады Академии Наук (принято к печати)
4. I. Fadeeva et al. (2016) Bionanoscience (accepted)
5. Т. Б. Биктагиров и др (2015) Способ определения позиции примесей нитратных соединений в синтетическом гидроксипатите. Патент РФ на изобретение № 2554288
6. M.Gafurov et al. (2015). Phys Chem Chem Phys 17, 20331-20337
7. М.Р. Гафуров и др. (2016). Физика твердого тела, 58, 458-463
8. M. Gafurov et al. (2014). Письма в ЖЭТФ 99, 223-230
9. T.B. Biktagirov et al. (2014) J. Phys. Chem. A 118, 1519-1526
10. B.V. Yavkin и др. (2012). Phys Chem Chem Phys 14, 2246-2249
11. Н.И. Силкин и др. (2012) Способ детектирования парамагнитных комплексов марганца как маркеров атеросклероза. Патент РФ на изобретение №2468368

*Приглашенный доклад*

**НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ-ПОЛУПРОВОДНИК-ИЗОЛЯТОР ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРОНИКЕ**

Федотов А.К.<sup>1</sup>, Стрельцов Е.А.<sup>1</sup>, Федотова В.В.<sup>2</sup>, Жуковский П.В.<sup>3</sup>, Калинин Ю.Е.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь,  
fedotov@bsu.by

<sup>2</sup>Научно-практический центр НАНБ по материаловедению, Минск, Беларусь

<sup>3</sup>Люблинский технический университет, Люблин, Польша

<sup>4</sup>Воронежский государственный технический университет, Воронеж

Работа посвящена результатам исследования двух типов композиционных наноструктур металл-полупроводник-диэлектрик (МПД), которые могут быть использованы для изготовления микроминиатюрных электротехнических элементов, датчиков магнитного поля, разного рода преобразователей, а также сред памяти.

**1. Наноструктурированные МПД пленки, которые содержат окисленные наночастицы сплава FeCo в изолирующих матрицах.** Наночастицы инкорпорируются в изолирующие матрицы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaF}_2$ , PZT) в процессе катодного распыления составных металл-диэлектрических мишеней в атмосфере Ar- $\text{O}_2$ . Наличие кислорода в атмосфере синтеза и последующая термообработка на воздухе приводит к формированию вокруг FeCo "ядер" оксидных «оболочек». Показано, что

образование собственных оксидов с полупроводниковыми свойствами ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) приводит к эффекту отрицательной емкости, что означает преобладание индуктивного вклада в реактивную часть импеданса. Анализируются условия, при которых индуктивный вклад преобладает над емкостным: концентрация  $\text{FeCo}$ -наночастиц и фазовый состав оксидных оболочек вокруг них; тип, состояние и поляризуемость диэлектрических матриц; температура отжига. Показано, что индуктивность исследованных МПД наноструктур достигает  $10\text{--}20 \text{ мкГн/мкм}^3$ , что позволяет использовать их в виде микроминиатюрных планарных индуктивных элементов (например, в гибридных интегральных схемах либо других электротехнических применениях).

Показано, что ряд МПД наноструктур можно использовать в качестве дешевых датчиков температуры в диапазоне  $2 - 400 \text{ К}$ . Наногранулярные пленки  $\text{FeCoZr}$ -флюорит характеризуются перпендикулярной магнитной анизотропией, которая может быть использована для формирования носителей магнитной памяти.

**2. Композиционные наноструктуры  $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$ , содержащие массивы никелевых наностолбиков.** Эти структуры были получены методом темплатно-ассистированного электрохимического синтеза в слое  $\text{SiO}_2$  с вертикальными нанопорами на кремнии. Заполнение пор никелевыми наночастицами формирует на кремниевой подложке массив наностолбиков типа барьеров Шоттки  $\text{Ni/Si}$ . После приготовления наногетероструктур  $\text{Ni/SiO}_2/\text{Si}$  на них наносились три электрода, два из которых были расположены на лицевой стороне наноструктуры, а третий - на тыльной стороне  $\text{Si}$  подложки. Показано, что, при определенной комбинации рабочего тока между двумя верхними электродами, а также поперечного напряжения смещения между тыльным и одним из лицевых контактом, наноструктуры обнаружили гигантский магниторезистивный эффект, достигающих  $35\,000\%$  в диапазоне температур  $20 - 30 \text{ К}$  и  $500\%$  в диапазоне  $200\text{--}320 \text{ К}$  (в магнитных полях  $8 \text{ Т}$ ).

Мы предлагаем изготовить такие наноструктуры с использованием темплатов с упорядоченными порами, созданными на основе микронной и субмикронной литографии и совместимыми с методами планарной кремниевой технологии. Это позволит создавать магниточувствительные матрицы на основе упорядоченных массивов  $\text{Ni}$  наностержней, позволяющее оценить (визуализировать) распределение магнитных полей в сверхпроводящих соленоидах, криогенных трансформаторах и других магнитных системах сложной конфигурации.

## ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭИЛ И НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ПРОКАТНЫХ ВАЛКОВ

Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Манакова О.С., Левашов Е.А.,  
Кирюханцев-Корнеев Ф.В.  
*НИТУ «МИСис», Москва*  
*ae kudr@yandex.ru*

Прокатные валки являются дорогостоящим инструментом. Увеличение их ресурса способствует снижению себестоимости продукции и росту ее конкурентоспособности на внутреннем и внешнем рынках.

Одним из эффективных путей повышения стойкости валков является применение различных технологий поверхностной инженерии, например, электроискровой легирования (ЭИЛ). Ранее авторами было установлено, что в процессе электроискровой обработки образцов из белого чугуна твердосплавными электродными материалами с повышением энергии и длительности обработки в покрытиях растет число дефектов в виде раковин, трещин, увеличивается доля оксидных фаз. Это связано с высокотемпературным обезуглероживанием в результате окисления при расплавлении поверхностного слоя чугуна. Из-за снижения доли цементита  $Fe_3C$ , в покрытиях наблюдается повышенное содержание железа, которое снижает их эксплуатационные свойства.

Для получения качественных многофункциональных защитных слоев на валках предложено проводить электроискровую обработку в два этапа. При первичной обработке электродами из сплавов на основе никеля или хрома на поверхности вала формируется барьерный слой. При вторичной обработке твердосплавным электродом формируется защитный слой, характеризующийся высокой твердостью, износо- и жаростойкостью.

Целью данной работы являлось исследование влияния параметров электроискровой обработки на массоперенос, структуру, состав и свойства сформированных покрытий, при применении электродных материалов на основе карбида или диборида титана.

В качестве осаждаемых электродов (анодов) применяли сплавы марки СТИМ (синтетический твердый инструментальный материал): СТИМ-11 ( $TiB_2-NiAl$ ), СТИМ-11ОКн ( $TiB_2-NiAl + ZrO_2^{нано}$ ), СТИМ-40НА ( $TiC-NiAl$ ), СТИМ-40НАОКн ( $TiC-NiAl-ZrO_2^{нано}$ ). Электроды были изготовлены по технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Составы СВС-материалов

соответствует ТУ 1984-012-11301236-2008. Для нанесения подслоя использовали спеченные электроды из порошков никеля или хрома.

Для формирования покрытий на образцах из белого чугуна СПХН-60 применяли промышленную установку «ALIER-METAL G53», особенностью которой является варьирование в широких диапазонах силы тока  $I=125-200$  А, частоты 80-1200 Гц и длительности импульсных разрядов 25-750 мкс. Установлены особенности массопереноса электродных материалов. Определен оптимальный частотно-энергетический режим электроискровой обработки для СВС-материалов  $E=0,4$  Дж, характеризующийся устойчивостью процесса обработки и удовлетворительной шероховатостью покрытий. Выявлено, что размер износостойкой фазы в покрытии составляет 0,1 мкм – 0,3 мкм. Сформированные покрытия характеризуются высокой сплошностью (до 100 %), толщиной 80-110 мкм, твердостью до 10,5 ГПа. Применение двухстадийной электроискровой обработки способствует снижению скорости окисления образцов из белого чугуна в 10 раз и повышению износостойкости более чем в 2 раза.

Проведенными в ООО «ЭЛКАТ» (г. Москва) испытаниями, установлено, что электроискровая обработка СВС-электродным материалом СТИМ-40НАОКн прокатных валков способствует повышению их стойкости более чем в 3 раза.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ НАНОАЛМАЗОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ**

Инжеваткин Е.В.<sup>1</sup>, Барон А.В.<sup>2,3</sup>, Максимов Н.Г.<sup>4</sup>, Волкова М.Б.<sup>3</sup>,  
Пузырь А.П.<sup>2</sup>, Бондарь В.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Международный научный центр исследования экстремальных состояний  
организма ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*

<sup>2</sup>*Институт биофизики ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск*

<sup>3</sup>*Сибирский федеральный университет, Красноярск*

<sup>4</sup>*Институт химии и химической технологии ФИЦ КНЦ СО РАН, Красноярск  
inscience@mail.ru*

Развитие нанотехнологий предполагает изучение возможностей биомедицинского применения нанообъектов разной физико-химической природы. Такие исследования связаны с необходимостью изучения межорганного распределения, накопления и путей элиминации введенных в организм наночастиц. При решении этих задач могут быть использованы магниторезонансные методы, позволяющие выявлять в различных биологических тканях наночастицы, которые имеют парамагнитные центры. Перспективным наноматериалом



биотехнологического назначения являются детонационные наноалмазы, в которых выявлены парамагнитные центры.

Цель настоящей работы – оценка применимости метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) для детекции наноалмазов в биологических материалах.

В работе использованы модифицированные наноалмазы (МНА), полученные в ИБФ СО РАН (Красноярск, Россия) из наноалмазов взрывного синтеза оригинальным способом. МНА обладают высокой коллоидной стабильностью в разных дисперсионных средах (вода, органические растворители, масла) и применимы для медико-биологических исследований. Для экспериментов использовали МНА со средним размером кластеров наночастиц в гидрозолях  $d_{50} = 70.6$  нм (COULTER® Ac-T™ 5diff OV, Beckman Coulter, Inc., США). Исходный гидрозоль с концентрацией наночастиц 1 мг/мл получали добавлением деионизованной воды (Milli-Q system, Millipore, США) к навеске порошка МНА. Рабочие суспензии МНА готовили из исходного гидрозоля последовательными разведениями деионизованной водой с шагом 5 (концентрации наночастиц в суспензиях - 200, 40, 8 и 1.6 мкг/мл, соответственно).

Экспериментальными животными являлись мыши – самцы ICR массой 26-28 г. В исследованиях с животными использовали эфирный наркоз. Кровь брали из подключичной артерии мышей, после чего животных умерщвляли путем цервикальной дислокации. Для исключения контаминации биоматериалов частицами металла, органы извлекали с помощью пластиковых и керамических инструментов. Органы разрушали в дистиллированной воде с помощью стеклянного гомогенизатора. Соотношение вес ткани - вода при гомогенизации: печень 1:1, селезенка 1:10, почки 1:4, сердце 1:10, головной мозг 1:3, мышцы бедра 1:3, легкие 1:6. В гомогенаты добавляли рабочие суспензии МНА - 200 мкл суспензии к 800 мкл гомогената. В контрольные образцы вместо суспензии МНА добавляли дистиллированную воду. Полученные образцы замораживали в жидком азоте и исследовали с помощью ЭПР Фурье-спектрометра Elexsys E580 (Bruker, Германия, 2007) в ЦКП ФИЦ КНЦ СО РАН.

Установлено, что в опытных образцах наблюдается характерный сигнал ( $g = 2.003$ ,  $\Delta H \approx 10$  Гс), интенсивность которого пропорциональна концентрации МНА в биоматериале. Это свидетельствует в пользу применимости метода ЭПР-спектроскопии для детекции МНА в биологических тканях.

*Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-04-00999).*

**ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫЕ ПЛЕНКИ, СОДЕРЖАЩИЕ  
НАНОЧАСТИЦЫ ПОЛИАЦЕТИЛЕНА В МАТРИЦАХ  
ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЕЙ. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, СВОЙСТВА**

Кобрянский В.М.

*Физический институт им. П.Н.Лебедева РАН, Москва*

*kobryan@mail.ru*

В работе исследовались методы получения, структура и свойства композиций содержащих наночастицы полиацетилена в матрицах поливинилформалей. Композиции высокоупорядоченных и низкодефектных наночастиц полиацетилена в высоковязких полимерных растворах и пленках были названы нанополиацетиленом (НПА).

Полимеризацию ацетилена проводили в растворах поливинилформалей в полярных растворителях на новых катализаторах на основе биядерных комплексов Re, Cr, Mo и W в интервале температур от 203<sup>0</sup>K до комнатной. Показано, что морфология образующихся наночастиц полиацетилена, их электронная структура и стабильность очень сильно зависят от условий полимеризации. В средах с низкой вязкостью полимеризация приводит к образованию частиц фибриллярной морфологии. При увеличении вязкости среды форма частиц становится глобулярной и наблюдается образование растворимых композиций. Основными параметрами, определяющими форму частиц и содержание в них дефектов, являются подвижность каталитических центров и отношение скорости полимеризации к скорости образования твердой фазы. Полимеризация в низковязкой среде начинается с образования коротких фрагментов молекул. С ростом длины цепи растворимость полиеновых молекул уменьшается, и они объединяются в зародыши твердой фазы в виде фибрилл. Этот процесс носит статистический характер. Поэтому часть фрагментов полиеновых цепей остается свободной и в дальнейшем образует аморфную фазу. В результате, при полимеризации ацетилена в низковязкой среде, образующийся полиацетилен содержит от 5 до 20% аморфной фазы с большим содержанием дефектов. В высоковязкой среде полимеризация протекает в кластерах свободного объема. При этом зародыши твердой фазы наночастиц полиацетилена глобулярной морфологии появляются на самых ранних стадиях полимеризации. Показано, что полимеризация ацетилена в высоковязких растворах приводит к образованию наночастиц полиацетилена с очень низким содержанием дефектов. Полученные результаты позволяют предположить, что в высоковязких гелях идет образование трехмерно упорядоченной фазы наночастиц полиацетилена.

В отличие от стандартных модификаций полиацетилена НПА обладает исключительно высокой стабильностью даже при насыщении

жидкой и/или гелеобразной фазы кислородом, а пленки НПА обладают целым рядом уникальных электрофизических и оптоэлектронных характеристик.

Были изучены физико-химические, электрофизические и оптоэлектронные характеристики пленок НПА полученных различными методами на различных катализаторах. Различие свойств пленок НПА содержащих разное количество дефектов проявляется в резко различной стабильности, параметрах электронной и колебательной структуры, интенсивности фонового поглощения в ближней ИК области и т.д.

Созданы образцы пленок НПА обладающие очень высокой стабильностью и уникальными оптоэлектронными характеристиками. Найден целый ряд новых уникальных свойств и областей применения, разработанных на основе НПА материалов. Например, обнаружен и исследован новый тип допирования НПА протонными кислотами не окислителями. Пленки допированого НПА прозрачны в видимой области и поглощают свет в ближней ИК области. Это новый материал для фотодетекторов и солнечных батарей.

## **ТОНКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ КАК ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ СЕНСОРОВ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Гольцев В.Ю.<sup>1</sup>, Лошманов Л.П.<sup>1</sup>, Симонов В.Н.<sup>1</sup>, Фомкин А.А.<sup>2</sup>

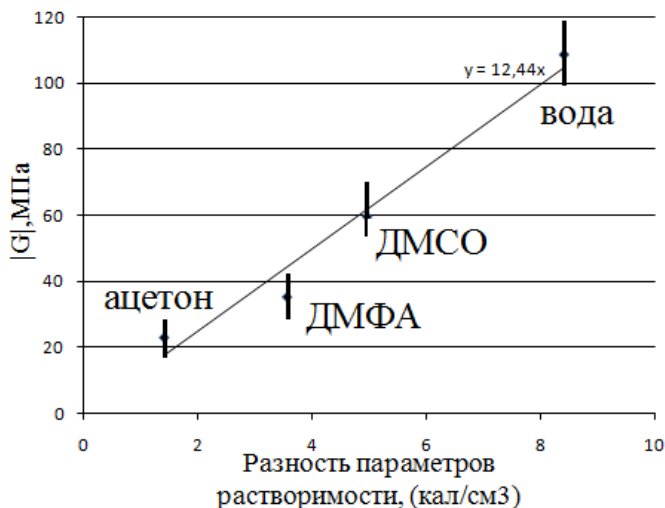
<sup>1</sup>НИИЯУ «МИФИ», Москва, [simonov.valer@yandex.ru](mailto:simonov.valer@yandex.ru)

<sup>2</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Москва

Использование метода кварцевого микровзвешивания (QCM-метода, пьезорезонансного метода) для разработки сенсоров и датчиков концентрации газов или паров хорошо известно [1]. Оно предполагает нанесение на резонатор – обычно кварцевый – пленки, являющейся сорбентом по отношению к анализируемому газу. При изменении концентрации газа происходит изменение массы пленки, что приводит к пропорциональному изменению резонансной частоты в пределах сотых долей процента.

При исследованиях латексных пленок QCM-методом авторы обнаружили, что пары ацетона необычно перестраивает частоту системы «резонатор - латексная пленка» – на порядок сильнее и не в сторону понижения, а в сторону увеличения. Анализ этого явления показал, что эффект объясняется изменением упругих свойств пленки. При этом качественно подобным же образом влияют на частоту пары других жидкостей. Причем, чем ближе параметр растворимости жидкости к

параметру растворимости материала пленки, тем сильнее изменяется по абсолютной величине комплексный модуль сдвига  $G$  и тем сильнее изменяется резонансная частота системы «резонатор-пленка». На фиг.1 приведена зависимость изменения  $|G|$  латекса от разности параметров растворимости жидкости и латекса для таких жидкостей как ацетон, вода, этанол, диметилформамид (ДМФ), диметилсульфоксид (ДМС).



Как видно из графика, изменение модуля потерь при переходе от паров одной жидкости к воздуху или к парам другой жидкости является многократным. Соответственно изменяется резонансная частота системы. Причем, изменение может составлять величину в несколько процентов. Это дает основание полагать, что рассматриваемый эффект открывает новые возможности в областях построения химических сенсоров[2], изучения адсорбционных и виброреологических свойств полимерных, органических и биологических пленок, а также их аттестации.

*Работа выполнена по проекту №16-07-00097а, финансируемому Российским фондом фундаментальных исследований.*

### Литература

1. Малов В.В. Пьезорезонансные датчики. Москва, Энергия, 1989г.
2. Симонов В.Н., Фомкин А.А., Власов Д.А. Измерение сорбции паров на композитной пленке «латекс-активный уголь» методом кварцевого микровзвешивания, Измерительная техника (в печати).

## АГРЕГАТЫ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ

Штильман М.И., Кусков А.Н., Горячая А.В., Куликов П.П.

*Российский химико-технологический университет*

*им. Д.И.Менделеева, Москва, shtilmanm@yandex.ru*

Синтезированы амфифильные производные поли-N-винилпирролидона и ряда других водорастворимых полимеров, содержащие в качестве гидрофобного фрагмента одну концевую н-алкильную группу с 6-18 атомами углерода.

Полученные полимеры способны модифицировать липосомальные мембраны и образуют в водных средах наноразмерные близкие к сферическим агрегаты. Показано, что критическая концентрация образования агрегатов зависит от молекулярной массы полимерного фрагмента и длины концевой н-алкильной группы.

Исследование биосовместимости полученных амфифильных полимеров поли-N-винилпирролидона в опытах на клетках и животных (линейные мыши и крысы) показали их высокий уровень безвредности. LD50 полимеров достигал 5000 г/кг. Полимеры не влияли на реологические свойства крови, не вызывали лизис форменных элементов.

Использование амфифильных полимеров в качестве модификаторов мембран липосом повышали их устойчивость к действию катионов, органических растворителей, времени хранения. Модифицированные липосомы в меньшей степени захватываются клетками печени и показывают более длительное циркулирование в кровеносном русле.

Агрегаты амфифильных полимеров N-винилпирролидона могут быть использованы в качестве носителей различных низкомолекулярных лекарственных веществ, белков и пептидов, нуклеиновых кислот.

## СВОЙСТВА НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕРЕДОВЫХ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

Андреева А.В., Деспотули А.Л.

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особочистых  
материалов РАН, Черноголовка*

*andreeva@ipmt-hpm.ac.ru*

Функциональность наноприборов на основе твердых электролитов (ТЭ) определяется свойствами материалов и гетеропереходов (ГП). Среди твердотельных ионных проводников (ИП) выделен класс «передовые суперионные проводники» (ПСИП) [1,2]. Кристаллическая структура

ПСИП близка к оптимальной для быстрого ионного транспорта (БИТ), что ведет к рекордно-высокому уровню ион-транспортных свойств ( $\sigma_i \approx 0.3 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$  при 300 К,  $E_a \approx 4kT_{300} \approx 0.1$  эВ). Непрерывная 3D-сетка туннелей БИТ и относительно гладкий потенциальный рельеф вдоль туннелей - характерные черты ПСИП. Выделены специальные дескрипторы, основанные на группе симметрии жесткой подрешетки, топологии и локальной симметрии взаимосвязанных межузельных мест, по которым по прыжковому механизму перемещаются подвижные ионы в ПСИП. Доказана важная роль тетраэдрических кристаллографических мест, связанных гранями, для БИТ. Показано, что нарушение кристаллической структуры влияет противоположно на  $\sigma_i$  и  $E_a$  в ПСИП и в других ТЭ. В наносистемах обычных ТЭ интегральные значения ионной проводимости  $\sigma_i$  могут быть выше, чем в монокристалле, что связано с 3-D сеткой границ зерен (ГЗ) с более высокой  $\sigma_i$  вдоль ГЗ. Однако, характеристики таких систем остаются хуже, чем у ПСИП ( $\alpha$ -AgI,  $\alpha$ -RbAg<sub>4</sub>I<sub>5</sub>), где структурные дефекты, например, ГЗ, нарушают условия БИТ. Таким образом, рациональный дизайн для создания высокопроводящих микро(нано)систем ИП основывается на организации в структуре 3-D сеток туннелей БИТ, что может осуществляться на разных масштабах (Рис.1). Например, на атомном уровне (элементарная ячейка), как в ПСИП; на мезо-уровне (самоорганизация доменной структуры с 3-D распределением туннелей БИТ), как в суперионных проводниках (СИП); на уровне микроструктуры, как, 3-D распределения ГЗ в обычных ТЭ.

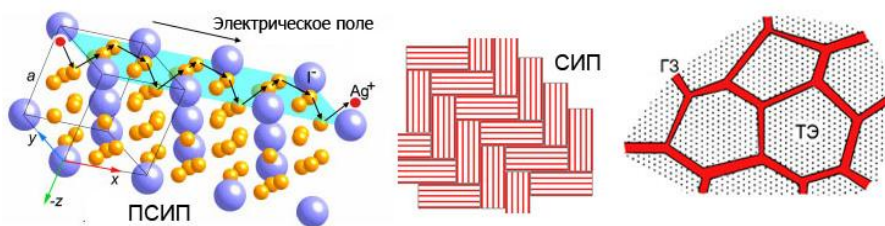


Рис.1. 3-D сетки туннелей БИТ на разных масштабах (атомная структура, мезоскопическая структура, микроструктура)

В 2005 году нами предложено новое направление – «наноионика ПСИП» [1,2]. Центральная проблема – влияние атомной структуры на БИТ и поляризационные процессы в области пространственного ионного заряда ГП - электрод/ПСИП, который является ключевым элементом наноионных приборов. Анализируются взаимосвязанные топологические, кристаллохимические и ион-транспортные свойства ГЗ и ГП в ПСИП.

Для объяснения ряда экспериментальных данных использовали теорию БИТ на наномасштабе [3]. Представлены структурные модели специальных ГЗ в ПСИП с туннелями БИТ, а также атомные модели ГП для суперконденсаторов с электродами, включающими углеродные наноструктуры (графен, пучки одностенных углеродных нанотрубок) с высокой квантовой емкостью [4].

1. A.V. Andreeva, A.L. Despotuli // Ionics. 2005. V.11. P.152- 160
2. A.L. Despotuli, A.V. Andreeva, B. Rambabu, // Ionics. 2005. V.11. P.306-314
3. A.L. Despotuli, A.V. Andreeva // 2013 <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1311/1311.3480.pdf>
4. A.L. Despotuli, A.V. Andreeva //Nanoscience and Nanotechnology Letters. 2011.V.3.P.119-124

## **ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСИСТЕМ С БЫСТРЫМ ИОННЫМ ТРАНСПОРТОМ: ИНТЕРПРЕТАЦИЯ В РАМКАХ СТРУКТУРНО-ДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА НАНОИОНИКИ**

Деспотули А.Л., Андреева А.В.

*Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка,  
despot@ipmt-hpm.ac.ru*

Вещества с высокой ионной проводимостью ( $>10^{-3} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ ) имеют большие перспективы применения в микро(нано)электронике и в микросистемной технике (суперконденсаторы, топливные элементы, батареи, мемристоры и др.). Некоторые из этих веществ являются также хорошими электронными проводниками. Ионный проводник называют твердым электролитом (ТЭ), если его электронная проводимость мала по сравнению с ионной проводимостью, и суперионным проводником (СИП), если признаком класса является только высокая ионная проводимость, а электронная проводимость не нормируется. Интерпретация данных импедансной спектроскопии наносистем на основе СИП-ТЭ и разработка новых приборов с быстрым ионным транспортом (БИТ) на наномасштабе должны выполняться на основе базовой теории. Однако, теория динамического отклика наноструктур не была выработана ионикой твердого тела. В [1-7] для описания взаимосвязанных ион-транспортных и диэлектрик-поляризационных процессов, протекающих при внешних воздействиях в наноструктурах с неоднородным на наномасштабе потенциальным рельефом, предложена теоретическая система – «структурно-динамический подход наноионики» (СДП).

Компьютерные эксперименты показывают [1-7]: (I) метод импедансной спектроскопии  $Z(\omega)$  уступает по информативности данным расчетов, получаемым при моделировании процессов в рамках СДП, где неравновесное состояние нано-объекта определяют “скрытые” переменные; (II) скорость движения центра масс пространственного ионного заряда зависит от высоты потенциальных барьеров, а емкость ( $C$ ) поляризуемого гетероперехода повышается при понижении частоты ( $\omega$ ) гармонического внешнего воздействия; (III) диссипация энергии на потенциальных барьерах в наноструктурах понижается с повышением  $\omega$ , т.е. характер отклика на воздействие меняется от резистивного к диэлектрическому; (IV) при повышении  $\omega$  в наноструктурах с неоднородным потенциальным рельефом и большим разбросом высот барьеров не исчезают области, в которых токи ионной проводимости  $I_i$  и токи смещения Максвелла на потенциальных барьерах  $I_D$  удовлетворяют условию  $I_i \sim I_D$ , что задает режим “near constant loss” (NCL) и джоншеровский универсальный динамический отклик:  $\text{Re } Z^{-1} \propto \omega^n$  ( $n < \approx 1$ ); (V) в режиме NCL  $\cos \varphi$  угла сдвига фаз  $\varphi$  между напряжением и током  $\approx \text{const}$ , поэтому в аналитической спектроскопии  $Z(\omega)$  находит широкое применение «элемент с постоянным сдвигом фаз»; (VI) точность расчетов в СДП можно увеличить путем ввода поправочных коэффициентов для однородного поля Гаусса, однако, учет поправок, слабо сказывается на динамических характеристиках наноструктур протяженностью  $> 4$  нм (погрешность  $\sim 20\%$ ).

С помощью СДП и по данным  $Z(\omega)$  можно решать обратные задачи определения потенциального рельефа в области ТЭ/электрод, что позволяет приступить к разработкам принципиально нового аппаратно-программного диагностического комплекса.

- 1-2. А. Л. Деспотули, А. В. Андреева //Нано и микросистемная техника. 2012. № 9. С.16-21; №11. С. 15-23.
3. А. Л. Деспотули, А. В. Андреева //Нано и микросистемная техника. 2013 №8. С. 2-9.
4. A. L. Despotuli, A. V. Andreeva //Ionics. 2015. V.21. P.459-469.
5. А. Л. Деспотули, А. В. Андреева //Нано и микросистемная техника. 2016. Т.18, №1. С.14-24.
6. A. L. Despotuli, A. V. Andreeva // Ionics. 2016. V.22. P.1291-1298.



## УГЛЕРОДНЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПИРОЛИЗОМ ПОЛИМЕРНЫХ ПРЕКУРСОРОВ

Уваров Н.Ф.<sup>1,2</sup>, Матейшина Ю.Г.<sup>1,2</sup>, Лышко Ю.С.<sup>1</sup>, Ткачев А.Г.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

<sup>3</sup>Тамбовский государственный технический университет, Тамбов  
uvarov@solid.nsc.ru

В настоящее время в ряду электрохимических накопителей и преобразователей энергии все более широкую нишу занимают суперконденсаторы, способные накапливать большой электрический заряд на электродах. Для этого электрод суперконденсатора должен обладать одновременно несколькими требованиями: высокой удельной поверхностью, высокой электропроводностью. При этом он должен обеспечивать подвод ионов к поверхности, а на поверхности электрода должно быть достаточное количество адсорбционных центров, на которых могли бы локализоваться адсорбированные ионы -носители заряда. Для увеличения удельной емкости в состав электрода могут быть введены дополнительные вещества, способные к протеканию электрохимических реакций. В этом случае наряду с емкостью двойного слоя электрод будет обладать и дополнительной «псевдоемкостью», т.е. способностью заряжаться за счет протекания фарадеевских процессов. В результате, электрод современного суперконденсатора представляет собой сложную трехмерную иерархическую структуру, состоящую из токоотводящего материала, дополнительного электрохимически активного компонента и электролита. В каждом конкретном случае свойства электрода необходимо оптимизировать с учетом реальных параметров всех составляющих элементов.

В данной работе представлены результаты исследования физических и электрохимических свойств мезопористых углеродных материалов, полученных пиролизом полимерных прекурсоров. В качестве полимерных прекурсоров были взяты резол-формальдегидные смолы (резолы - фенол и резорцинол). Полимеры были получены различными способами, включающими каталитические процессы с участием кислот и оснований. Для введения мезопор в микроструктуру смолы на стадии синтеза полимеров в реактор вводили ПАВ. Пиролиз проводился в различных температурных режимах в области температур 650-900 °С.

Продукты синтеза анализировались методами химического элементного анализа, рентгеновской и электронной дифракции, электронной микроскопии высокого разрешения и сканирующей электронной микроскопии, термического анализа и КР-спектроскопии.

Удельная поверхность и распределение пор по размерам определялись на основании анализа изотерм адсорбции методом БЭТ. Полученные материалы были исследованы в модельных электрохимических ячейках методом циклической вольтамперометрии с симметричными электродами, были оценены величины их удельной емкости.

В результате проведенных исследований были получены мезопористые материалы, обладающие оптимальным размером мезопор (2-3 нм) и удельной поверхностью в диапазоне 1100-2000 м<sup>2</sup>/г. Показано, что лучшие материалы имеют удельную емкость двойного слоя около 200 м<sup>2</sup>/г при измерении в органических электролитах и не уступают лучшим зарубежным аналогам. В докладе проанализированы основные факторы, оказывающие влияние на характеристики материалов. Сделаны попытки количественного описания характеристик электродных материалов.

*Работа выполнена при поддержке проекта № 1151 «Разработка методов темплатного синтеза функциональных наноматериалов с контролируемой микроструктурой», выполняемого в рамках Проектной части Государственного задания.*

## **РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ НЕСФЕРИЧЕСКИХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В ЖИДКИХ ДИСПЕРСИЯХ**

Иванов В.В., Лошкарев А.А., Токунов Ю.М.  
Московский физико-технический институт, Москва  
tokunov.iu@mipt.ru

Во многих промышленных применениях жидких нанодисперсий в качестве твердой дисперсной фазы используются несферические нанобъекты, например, нанотрубки, нановолокна, наностержни и нанопластины. При этом качественная реализация технологий требует экспресс контроля геометрических параметров несферических нанобъектов (диаметр, длина, аспектное отношение нанобъектов) непосредственно в дисперсии без разбавления. Для решения этой проблемы мы развиваем метод акустической спектроскопии, основанный на явлении затухания ультразвукового сигнала при прохождении через образец дисперсии и позволяющий измерять геометрические параметры несферических нанобъектов в жидких дисперсиях без разбавления при объемных концентрациях от 0,3 об.% до 50 об.%. Получаемые данные дополнительно характеризуют важное качество дисперсий - степень агломерирования индивидуальных нанобъектов.

Применяется акустический анализатор, изготовленный на базе измерителя DT-500 (Dispersion Technology, США). Дисперсия приводится

в ламинарное движение с постоянной скоростью потока в кольцевом канале анализатора с использованием побудителя движения. Измерения коэффициента затухания производятся для двух состояний дисперсии с цилиндрическими наночастицами: для изотропной ориентации наночастиц в покоящейся дисперсии и для движущейся в канале дисперсии с цилиндрическими наночастицами, ориентированными вдоль потока и перпендикулярно направлению УЗ волны. Определяются соответствующие коэффициенты затухания  $\alpha_0(\nu)$  и  $\alpha_{\perp}(\nu)$  в установленном диапазоне частот (от 1 до 100 МГц). С целью ориентирования несферических наночастиц в движущейся дисперсии в зоне измерений затухания ультразвукового сигнала сделано сужение кольцевого канала.

С использованием измеренной функции  $\alpha_{\perp}(\nu)$  рассчитывается диаметр ориентированных цилиндрических нанообъектов  $d$ . Их аспектное отношение, отношение длины к диаметру  $\xi = l/d$ , связано монотонной функцией с относительной разницей коэффициентов затухания  $\alpha_0(\nu)$  и  $\alpha_{\perp}(\nu)$ , усредненной по измеряемому частотному диапазону  $\nu_{max} - \nu_{min}$ :

$$\Phi(\xi) = \frac{1}{\nu_{max} - \nu_{min}} \int_{\nu_{min}}^{\nu_{max}} \frac{\alpha_0(\nu) - \alpha_{\perp}(\nu)}{\alpha_{\perp}(\nu)} d\nu$$

Акустический анализатор применяли для измерения геометрических размеров углеродных нанотрубок и углеродных нановолокон в водных дисперсиях с концентрацией порядка 2 - 20 мг/мл. Водные дисперсии нанотрубок готовили из очищенных наноуглеродных продуктов Tuball (OCSiAlRussia, Новосибирск) и НУМ-С (ООО «Наноуглеродные материалы», Калининград), также использовали готовую водную дисперсию углеродных нановолокон (ООО «Новый Дом», Ижевск). Для указанных нанодисперсий численной обработкой результатов измерений получены значения средних диаметров цилиндрических нанообъектов 6 нм, 22 нм, 22 нм, и аспектных отношений 470, 30, 35, соответственно. Полученные данные находятся в согласии с измерениями размерных параметров методами микроскопии.

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (RFMEF 157514X0091).*

## ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ ВОДОРОДА В ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА C15: ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ

Солонинин А.В., Скрипов А.В., Алексашин Б.А., Медведев Е.Ю.,

Бузлуков А.Л., Бабанова О.А., Танкеев А.П., Ермаков А.Е.,

Мушников Н.В., Уймин М.А., Гавико В.С.

*Институт физики металлов им. М.Н. Мухеева УрО РАН, Екатеринбург*

*Alex.soloninin@imp.uran.ru*

Наноструктурированные гидриды интерметаллических соединений, приготовленные с помощью механического измельчения, рассматриваются как перспективные материалы для хранения водорода. Наноструктурирование гидридов значительно повышает объемную долю зернограницных областей, что для некоторых систем приводит к существенному ускорению абсорбции и десорбции водорода. В работе исследуется подвижность водорода в интерметаллических соединениях  $\text{TaV}_2\text{H}_x$ ,  $\text{ZrCr}_2\text{H}_3$ ,  $\text{ZrTi}_2\text{H}_{3,9}$  со структурой типа C15 в зависимости от времени механического измельчения методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Измерены времена ядерной спин-решеточной релаксации и записаны спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в этих наноструктурированных гидридах в широких интервалах температур и резонансных частот. Обнаружено, что для наноструктурированного интерметаллического соединения  $\text{TaV}_2\text{H}_x$  (с  $x \sim 1$ ) наблюдается некоторое замедление диффузии водорода на большие расстояния и подавление быстрого локального движения в зернах кристалла [1]. Подвижность водорода в интерметаллическом соединении  $\text{ZrCr}_2\text{H}_3$  сильно понижается с увеличением времени измельчения. Экспериментальными данными подтверждено, что этот эффект относится к росту доли сильно искаженных межзеренных областей, где диффузионная подвижность водорода значительно ниже, чем в кристаллических зернах [2]. Анализ результатов наших измерений показал, что механическое измельчение стабилизированного водородом соединения  $\text{ZrTi}_2\text{H}_{3,9}$  со структурой металлической подрешетки типа C15 приводит к его микроскопическому фазовому расслоению: появляется дополнительная фаза со структурой типа  $\text{TiH}_2$  и средним размером зерна около 10 нм. Подвижность водорода в этой фазе значительно ниже, чем в фазе типа C15. Для фазы типа C15 наблюдается сосуществование двух типов прыжкового движения атомов H с различными характерными частотами. Более быстрый прыжковый процесс соответствует локальному движению атомов H по небольшим группам междоузлий, а медленный процесс приводит к диффузии водорода на далекие расстояния. При увеличении времени измельчения наблюдается рост средних значений энергии активации для обоих типов

движения водорода (что соответствует замедлению прыжкового движения атомов водорода), а также рост ширины распределения частот перескоков для обоих прыжковых процессов [3]. Ожидается, что структурный беспорядок может открыть новые «легкие пути» для диффузии водорода. Однако наноструктурирование интерметаллических соединений со структурой типа C15 только затрудняет диффузию водорода, поскольку диффузионные барьеры для этих исходных крупнозернистых интерметаллических соединений достаточно низкие.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 15-03-01114.*

[1] Soloninin A.V., Buzlukov A.L., Skripov A.V., Aleksashin B.A., Tankeyev A.P., Yermakov A.Ye., Mushnikov N.V., Uimin M.A., Gaviko V.S. J. Phys.: Condens. Matter, 2008, 20, 275239.

[2] Skripov A.V., Soloninin A.V., Buzlukov A.L., Tankeev A.P., Yermakov A.Ye., Mushnikov N.V., Uimin M.A., Gaviko V.S. Journal of Alloys and Compounds, 2007, 446-447, 489.

[3] Солонинин А. В., Скрипов А. В., Бабанова О. А., Медведев Е. Ю., Алексашин Б. А., Уймин М. А., Гавико В. С. Физика Металлов и Металловедение, 2010, 110, 255.

## **РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИИ**

Ляховицкий М.М., Рощупкин В.В., Покрасин М.А., Минина Н.А.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

Исследование механических свойств поверхностных слоев конструкционных материалов в последние годы приобретает все большую популярность. Это связано с технологическими прорывами в области создания новых конструкционных материалов (в том числе и композиционных) с уникальными физико-механическими свойствами, упрочняющих покрытий, модифицирования рабочих поверхностей. Между тем, привычное для технологов и машиностроителей прагматическое отношение к испытаниям материалов с помощью макро- и микроиндентирования не всегда оправдано в случае наноиндентирования, т.к. по целому ряду причин физико-механические свойства нанообъектов и наноструктур сильно, а иногда радикально отличаются от макроскопических [1]. Уменьшение характерных размеров объекта или элементов его структуры до  $R < 1$  мкм влечет за собой существенное изменение его механических свойств [1], поскольку в наномасштабе дислокационные механизмы деформации сменяются диффузионными. Кроме того, при измерениях

твердости материала в наношкале приходится сталкиваться с целым рядом других эффектов, делающих определение твердости как отношение нагрузки на инденторе к площади его контакта с материалом (либо проекции площади контакта на исследуемую поверхность образца) не совсем справедливым. Поэтому индентирование материала в наношкале представляет собой особую область исследований со своими особенностями, источниками погрешности и результатами.

Известно, что с уменьшением характерного размера объекта его прочностные характеристики стремятся к предельно возможным теоретически, вычисленным в квантовом приближении, когда величина  $\sigma_b$  достигает  $0,1E$ . Это связано с тем, что при глубине индентирования  $< 1$  мкм величина  $R$  становится соизмеримой со средним расстоянием между соседними дислокациями, а в области глубин  $\sim 10$  нм, соответственно, на 2 порядка меньше этого расстояния. Иными словами, в области с определяющим размером  $R < 100$  нм имеет место дефицит дислокаций, при этом дислокационные механизмы деформации сменяются диффузионными [2,3], за счет чего механические свойства металла существенно улучшаются.

Авторами проведены исследования зависимости нанотвердости тантала, никеля, ванадия и алюминия от глубины индентирования, которые показали, что размерный эффект начинает сказываться уже при  $R < 1$  мкм, причем измеренная величина нанотвердости при глубинах индентирования  $\sim 100$  нм может на порядок и более превышать величины микро и макротвердости. Испытания проводились на установке последнего поколения NanoTest (компания MicroMaterials Ltd, Великобритания), позволяющей осуществлять непрерывное индентирование в широком диапазоне нагрузок (0,5 – 20000 мН) и температур (20 – 500 °C).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты №№ 15-08-00645а и 15-08-04272а).*

1. Головин Ю.В. Наноиндентирование и его возможности. М.: Машиностроение. 2009. 312 с.
2. Gleiter H. Nanostructured Materials: basic Concept and Microstructure// Acta Mater. 2000. V. 48. P. 1 – 29.
3. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М. Академия. 2005. 192 с.

## ЭВОЛЮЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБОНАТА ЛИТИЯ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Еремина Н.В., Исупов В.П., Булина Н.В., Бородулина И.А.

*Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск  
eremina@solid.nsc.ru*

Высокодисперсные, наноструктурированные литийсодержащие оксиды используются в качестве материалов для электрохимической энергетики, пьезоэлектрической техники. Для их синтеза часто применяют механическую активацию (МА) смеси  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  с соединениями металлов в мельницах различного типа с последующей термической обработкой активированной смеси. В процессе МА компоненты смеси измельчаются, перемешиваются и активируются. В ряде случаев происходит химическое взаимодействие между компонентами. Последующий термический нагрев активированной смеси приводит не только к дальнейшему химическому взаимодействию между компонентами, но может сопровождаться процессами их дезактивации. Изучение термической дезактивации механически активированных компонентов на фоне одновременно протекающей химической реакции представляет собой достаточно трудную экспериментальную задачу. Поэтому представляет интерес изучение поведения отдельных компонентов смеси при их МА и последующей термической обработке. Целью настоящей работы явилось изучение дисперсных, структурных и микроструктурных характеристик  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  после его МА и последующей термической обработки, а также исследование влияния этих процессов на синтез наноструктурированных сложных литийсодержащих оксидов.

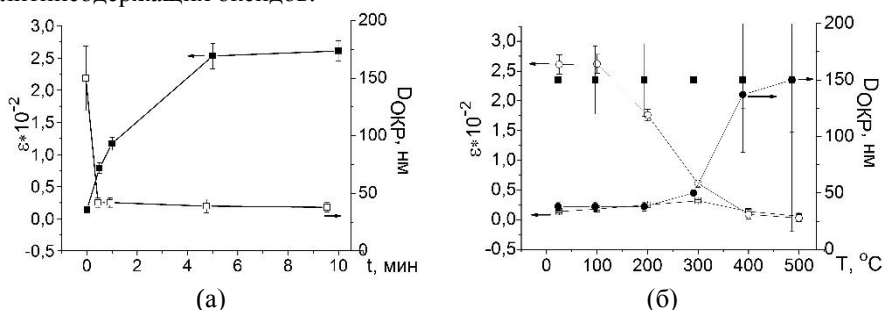


Рис. 1 - Зависимость размера кристаллитов ( $D_{кр}$ ) и микронапряжений ( $\epsilon \cdot 10^{-2}$ )  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ : (а) - от времени МА; (б) от температуры отжига, для неактивированного (■ и ●) и активированного в течение 10 минут (□ и ○).

Механическую активацию  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  проводили в планетарном активаторе АГО-2 при центробежном ускорении  $40g$ , на воздухе, в интервале

от 0.5 до 10 мин. Исходный  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , продукты его активации и последующей термической обработки исследовали методами РФА, ИКС, термического анализа, измерения удельной поверхности и лазерного светорассеяния. Микроструктурные и структурные характеристики исследовали с помощью программы Toras №4.2.

Показано, что МА карбоната лития сопровождается существенным изменением удельной поверхности твердого тела, размеров кристаллитов и величин микронапряжений, а также параметров моноклинной ячейки (рис.1а). Термическая обработка механически активированных образцов в интервале 25–500°C сопровождается рекристаллизацией твердого тела. На начальных этапах нагрева (до 200°C) происходит частичный отжиг микронапряжений и изменение параметров ячейки, при более высоких температурах наряду со снижением микронапряжений и изменением параметров ячейки наблюдается увеличение размера кристаллитов и снижение удельной поверхности (рис1б). Рассмотрено влияние процессов рекристаллизации карбоната лития на механохимический синтез сложных наноструктурированных литийсодержащих оксидов.

## **НОВЫЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ НАНОЧАСТИЦ И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Заводинский В.Г.<sup>1</sup>, Горкуша О.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН, Хабаровск, vzavod@mail.ru*

<sup>2</sup>*Институт прикладной математики ДВО РАН, Владивосток,  
o\_garok@rambler.ru*

Известно, что развитие нанотехнологий невозможно без активного использования компьютерного моделирования свойств наночастиц и их агломератов, в том числе – нанокомпозитов, а также изучения различного рода химических реакций с участием наночастиц и их комплексов. Наиболее достоверным является моделирование, основанное на принципах квантовой механики: например теория функционала плотности (ТФП) [1] в приближении Кона-Шэма (КШ) [2]. Однако этот подход способен описывать лишь частицы, содержащие сотни атомов, в то время как реальные наночастицы содержат сотни тысяч и даже миллионы атомов. Поэтому на практике для моделирования свойств наночастиц часто привлекаются методы, использующие эмпирические и полуэмпирические подходы, которые страдают малой достоверностью получаемых результатов.

Ограниченность возможностей подхода КШ связана с его компромиссностью. Несмотря на то, что ТФП постулирует, что основное состояние любой квантовой системы может быть описано с помощью



одной лишь электронной плотности, в подходе КШ осуществляется нахождение волновых функций. Этот компромисс связан с нерешенной до сих пор проблемой нахождения функционала кинетической энергии, над которой продолжают биться многие ведущие теоретики, пытающиеся создать методы моделирования, свободные от вычисления волновых функций. Однако в последние годы появился ряд работ, утверждающих, что универсального функционала кинетической энергии в природе быть не может, и что попытки его найти носят тупиковый характер [3, 4]. Поэтому наши усилия были направлены на разработку метода, основанного на использовании функционалов кинетической энергии, характерных для конкретных атомов (с учетом их взаимодействия между собой). Эти парные функционалы могут быть найдены с помощью метода КШ (т.е. с использованием волновых функций), а затем перенесены на большие системы с использованием лишь электронной плотности.

Такой подход не является полуэмпирическим, так как мы опираемся не на эмпирические (экспериментальные) данные, а на данные неэмпирического КШ расчета. При этом мы достигаем существенного (многократного) ускорения расчета и возможности моделировать более крупные системы. Разработанная нами программа была протестирована на системах, содержащих атомы с оболочками *s* и *p* типа [5, 6], в сопоставлении с результатами, полученными методом КШ и другими. Мы уверены, что дальнейшее совершенствование метода даст возможность еще более повысить эффективность моделирования.

### **Литература**

1. Hohenbeg H., Kohn W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. 1964, 136, B864-B871.
2. Kohn W., Sham J.L. Self-Consistent Equations including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. 1965, 140, A1133-A1138.
3. Sarry A.M., Sarry M.F. To the density functional theory. Physics of Solid State, 2012, 54(6) 1315–1322.
4. Bobrov, V.B., Trigger, S.A. The problem of the universal density functional and the density matrix functional theory. Journal of Experimental and Theoretical Physics, 2013, 116(4), 635–640.
5. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. Quantum-Mechanical Modeling without Wave Functions. Phys. Solid States. 2014. V. 56(11). P. 2329-2335.
6. Zavodinsky V.G., Gorkusha O.A. New Orbital-Free Approach for Density Functional Modeling of Large Molecules and Nanoparticles. Model. Numer. Simul. Mater. Sci. 2015. V. 5. P. 39-46.

**СТРАТЕГИЯ «ПОЛЕЗНОЕ СОЛНЦЕ»: РАЗРАБОТКА  
ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И  
МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ФОТОБИОМОДУЛЯЦИИ  
ЖИВЫХ СИСТЕМ**

Храмов Р.Н.<sup>1</sup>, Гапеев А.Б.<sup>2</sup>, Ермаков А.М.<sup>3</sup>, Манохин А.А.<sup>2</sup>,  
Рыбакова А.В.<sup>4</sup>, Фахранурова Л.И.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ЗАО «Полисветан», Москва

<sup>2</sup>Институт биофизики клетки РАН, Пущино

<sup>3</sup>Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино

<sup>4</sup>НИИ прикладной акустики, Дубна

khramov30@mail.ru

«Люби солнце и бойся его» является лейтмотивом современной жизни человека. Чрезмерное облучение солнечным светом (главным образом за счет УФ компоненты) приводит к старению, фотоповреждению и раку кожи (ежегодно диагностируется свыше 1 миллиона случаев в США), иммуносупрессии, а также к развитию возрастных и дистрофических изменений сетчатки глаза, а также подавляет развитие растений. Стратегия «**полезное солнце**» основана на применении светопреобразующих композиционных материалов, содержащих нано и микронные фотолюминофоры, в качестве солнцезащитных покрытий для живых систем. Эти материалы поглощают коротковолновое излучение солнца и переизлучают его в биостимулирующий красно - инфракрасный свет (стратегия «полезного солнца», «useful sun», Khramov R.N. et al., 1996) в отличие от традиционной стратегии «безопасное солнце», при которой блокируется солнечное ультрафиолетовое излучение. Актуальность решаемой задачи состоит в более эффективной технологии гелиотерапии для профилактики заболеваний и оздоровления человека. Нанокompозитные (НК) экраны на основе полупроводниковых нанокристаллов или квантовых точек (КТ) позволяют при падающем излучении от солнечного света получать величину «полезного» люминисцентного излучения в 30-100 раз большую чем аналогичные традиционные экраны на основе оксисульфида иттрия, активированного европием (Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu). В условиях комбинированного воздействия света (УФ-излучение и люминесцентная компонента) in vitro впервые определены дозы, при которых дополнительное люминесцентное излучение со спектральным максимумом 625 нм защищает ДНК лейкоцитов крови от повреждающего действия УФ - излучения. С использованием наномолярных концентраций перекиси водорода проверена гипотеза о роли АФК в реализации защитных эффектов оранжево-красного света

in vitro. Сравнительный анализ повреждений ДНК при облучении клеток через люминесцентные НК экраны с КТ показал, что при НК экранах с активным люминофором наблюдался защитный эффект и уровень повреждений ДНК снижался в среднем на 30% по сравнению с НК экранами с таким же, но с инактивированным (без свечения) фотолуминофором. Впервые проведено исследование воздействия оранжево-красной компоненты, полученной с помощью НК экранов с КТ при модельном солнечном облучении на жизнеспособность клеток млекопитающих (фибробласты линии 3T3 clone NIH; эпителиальные клетки линии HEp-2 и клетки роговицы глаза кролика линии SIRC) в условиях in vitro. Проведенное нами исследование показало, что наличие даже небольшой по интенсивности дополнительной люминесцентной компоненты в спектре конвертированного солнечного света приводит к стимуляции внутриклеточных процессов и повышению регенеративных возможностей, в увеличении жизнеспособности клеток по данным МТТ-теста. Производство светопреобразующих полимерных материалов и изделий возможно на основе промышленно-освоенного производства в России нано и микронных фотолуминофоров, а также наличия интеллектуальной собственности и ноу-хау.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 14-44-03672 р\_центр\_а.*

## СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

**НАНОСТРУКТУРЫ ZnSe/ZnTe/GaAs ДЛЯ СЕЛЕКТИВНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ФОТОДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА**

Кузнецов П.И., Аверин С.В., Житов В.А., Захаров Л.Ю., Котов В.М.  
*Институт радиотехники и электроники им.В. А. Котельникова РАН, Москва*  
*pik218@ire216.msk.su, sva278@ire216.msk.su*

Ключевым моментом при создании эффективных фотодетекторов УФ и видимой части спектра является получение наногетероструктур широкозонных полупроводниковых соединений. Гетероэпитаксиальная структура (Рис.1) выращена методом химического газофазного осаждения из металлоорганических соединений путем последовательного осаждения полупроводниковых слоев ZnSe, ZnTe (12 пар) на полуизолирующей подложке GaAs. Процесс осаждения проведен в атмосфере водорода при температуре 470°C и использовании диэтилцинка, диэтилселенида и диэтилтеллурида в качестве исходных реагентов. Качество ростовой поверхности оценено с помощью атомно-силовой микроскопии. Согласно измерениям, шероховатость составила 15 нм на площади 20x20 мкм<sup>2</sup>. Состав и толщины отдельных слоев гетероструктуры определены методами энергодисперсионного анализа, рамановской спектроскопии и in-situ рефлектометрии, а оптические свойства изучены по спектрам отражения и фотолюминесценции. Спектры фотолюминесценции исследуемой гетероструктуры приведены на Рис.2. Коротковолновый сдвиг сигнала фотолюминесценции, наблюдаемый при увеличении плотности оптического возбуждения, подтверждает наличие перехода второго типа в исследуемой сверхрешетке ZnSe/ZnTe (плотности возбуждения: 1 - 9, 2 - 18, 3 - 36, 4 - 50, 5 - 100 Вт/см<sup>2</sup>).

Исследование рамановского спектра позволило идентифицировать пики рамановского рассеяния отдельных слоев гетероструктуры ZnSe/ZnTe/GaAs на частотах 200 (ZnTe), 248 (ZnSe) и 289 см<sup>-1</sup> (GaAs). Для количественного определения состава гетероструктуры был использован метод EDS. Анализ дал суммарную толщину 9.5 нм для 12 слоев ZnTe, соответственно толщина единичного слоя составила 0.8 нм. На Рис. 3 представлены зависимости сигнала фотоотклика МПМ-детектора на многослойной наноструктуре ZnSe/ZnTe от длины волны принимаемого оптического излучения. Положение максимума сигнала отклика детектора почти совпадает с максимумом спектра сигнала фотолюминесценции сверхрешетки ZnSe/ZnTe, Рис.2. Увеличение смещения с 20 до 60 В

позволяет исключить блокирующее действие гетеробарьера на границе раздела ZnSe/GaAs и детектор обеспечивает эффективный сбор фотоносителей из низлежащего GaAs (кривая 5 на Рис.3).

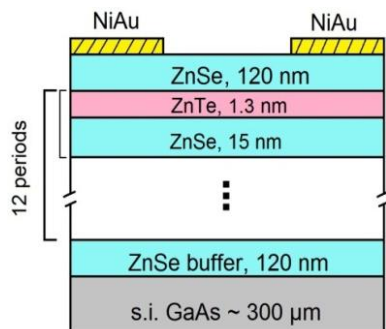


Рис.1

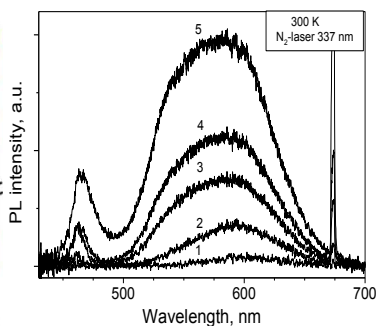


Рис.2

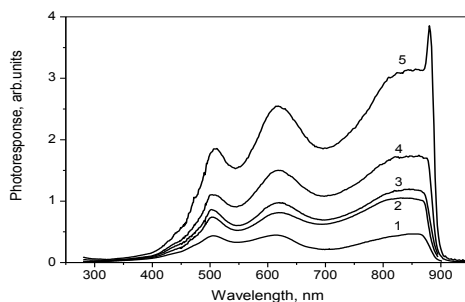


Рис.3

Таким образом, спектральная характеристика детектора демонстрирует возможность селективного детектирования трех отдельных участков спектра видимого и ближнего инфракрасного диапазона длин волн. Максимальный сигнал фотоотклика детектора на длине волны 620 нм соответствует амперваттной чувствительности 0.19А/Вт и внешней квантовой эффективности (EQE)=38%. На длине волны 840 нм амперваттная чувствительность детектора составляет 0.28 А/Вт, а EQE=41%.

## **МАГНЕТИТОВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ С КОЛЛАГЕНАЗНОЙ АКТИВНОСТЬЮ**

Шабанова Э.М., Дроздов А.С., Виноградов В.В.

*Университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, shabanova@scamt.ru*

Протеолитические ферменты находят широкое применение в медицине, как средства для борьбы с онкологическими новообразованиями и в косметологии. Одним из наиболее перспективных представителей класса протеаз является коллагеназа, благодаря своей узкой специфичности в расщеплении коллагена - основного структурного белка в организме. Однако, отсутствие возможности осуществления направленного воздействия вызывает ряд побочных эффектов, таких как неселективное расщепление внеклеточного матрикса, что приводит к воспалительным реакциям и повреждениям тканей.

В данной работе представлен новый класс магнитоуправляемых биосовместимых протеолитических систем на основе коллагеназы и наночастиц магнетита, полученных методом прямого захвата. Захваченный фермент обладает повышенной термостабильностью, сопровождаемой увеличением температуры максимальной активности на 10 °С и повышением температуры денатурации на 18 °С (до 79 °С). Наноархитектура композита такова, что полученный материал способен расщеплять образцы желатина, молекулы коллагена и коллагеновые ткани, такие как фасция, при этом, сохраняя постоянство состава без высвобождения молекул коллагеназы из состава композита. Благодаря условиям синтеза и используемым материалам композит полностью биосовместим и пригоден для внутривенного введения. Подобный класс протеолитических систем открывает двери к новой эре медицины - малоинвазивных нанохирургических операций и может использоваться при борьбе с патологиями, связанными с коллагеновыми болезнями, такими как спаечная болезнь и контрактура Дьюпюитрена.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФ №16-13-00041.*

## **БАКТЕРИИ В НАНОДИСПЕРСНЫХ СУСПЕНЗИЯХ БЕНТОНИТА**

Даудова А.Л., Межидов В.Х.

*Грозненский государственный нефтяной технический университет  
им. М.Д. Миллионщикова, Грозный, nizkp@mail.ru*

В нанодисперсных неравновесных водных суспензиях бентонита, который используется в бурении, строительстве, фармакологии, косметике и других отраслях обнаружены и исследованы бактерии рода

*Bacillus subtilis*. Установлено, что их жизнедеятельность изменяет химический состав глины. В наших опытах бентонит очищали от примесей и проводили его активацию в водном растворе хлорида натрия. Далее готовили 1% водную суспензию, её кипятили в стеклянном лабораторном реакторе LENZ (Германия) при температуре 110<sup>0</sup>С. Центрифугированием на приборе ЦЛМН-Р10-02 (9 тыс. об/м.) получали тонкодисперсную суспензию с размерами частиц бентонита от 120 до 450 нм. Распределение частиц бентонита по размерам в водной суспензии исследовали методом фотонной корреляционной спектроскопии на приборе Horiba LB 550 (Япония).

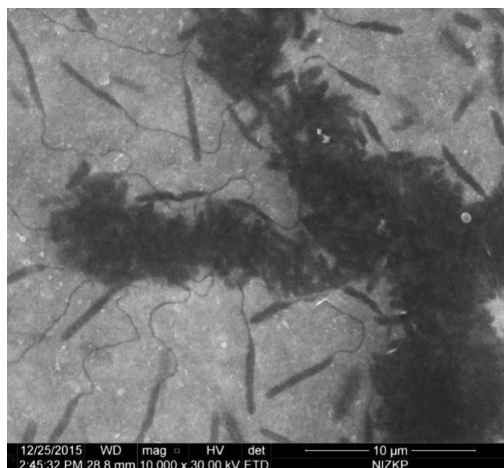


Рис. Колонии бактерий

Суспензию известной концентрации и размеров частиц микропипеткой DV 100 заливали в ячейку 2.0×2.0×1.0 см, на дне которой в качестве подложки располагали покровное стекло. Такие образцы коллоидов располагали в камере с заданной температурой. В них со временем в нижней части ячейки осаждались наночастицы бентонита, а над ними формировался слой воды. Далее происходило испарение воды, повышение концентраций бентонита и растворенной соли, а также гелеобразование. При этом катионный обмен между раствором и бентонитом увеличивает набухание наночастиц и повышает вероятность доступа раствора к спорам бактерий. В этом активном коллоиде начинается испарение влаги из геля. После завершения процессов испарения воды доставали стекло — подложку, на которой сформировалась твердая фаза. Исследовали морфологию и химический состав полученного слоя образца с помощью растрового электронного

микроскопа Quanta 3D 200i, оснащённого системой энергодисперсионного микроанализа Genesis Apex 2 EDS от EDAX (США).

На рисунке видны бактерии палочковидные *Bacillus subtilis* с закругленными концами. Длина их 5-7 мкм, диаметр ~1 мкм, на одном конце палочки имеются тонкие (~20 нм) жгутики длиной в два - три раза большей, чем сами палочки. Вращательное движение жгутика обеспечивает движение клетки.

Из опытов, приведенных в различных условиях следует, что в природном бентоните имеются споры микроорганизмов, которые способны прорасти в водной суспензии этой глины при высокой её дисперсности. Показано, что колонии спор и бактерий вследствие синтеза ими белка, РНК и матрикса увеличивают концентрацию углерода в бентоните до 32%. При этом микроорганизмы *Bacillus subtilis* способны существенно изменить потребительские свойства гидроизоляционных слоев и буровых растворов, в которых длительное время взаимодействуют бентонит и грунтовые воды. Указанное увеличение численности не патогенных бактерий *Bacillus subtilis* возможно при очистке воды и вин, а также в фармакологических и косметических препаратах, где бентонит обычно используется в качестве адсорбента.

**КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ  
РЕЗОРБИРУЕМЫЕ ФАЗЫ ПОЛИФОСФАТА И ПИРОФОСФАТА  
КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ФОРМОВАНИЕМ  
ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ**

Сафронова Т.В.<sup>1</sup>, Путляев В.И.<sup>1</sup>, Крутько В.К.<sup>2</sup>, Кнотько А.В.<sup>1</sup>,  
Филиппов Я.Ю.<sup>1</sup>, Ларионов Д.С.<sup>1</sup>, Мусская О.Н.<sup>2</sup>, Уласевич С.А.<sup>2</sup>,  
Климашина Е.С.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь  
t3470641@yandex.ru

Создание конструкций тканевой инженерии (КТИ) для костных имплантатов предполагает создание неорганической биосовместимой биodeградируемой пористой матрицы. В качестве материала пористой матрицы могут быть использованы композиционные материалы в системе  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ , включающие биodeградируемые фазы полифосфата кальция  $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_n$  (ПолиФК), пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (ПФК) и трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ) в различных количественных соотношениях. Данные фосфаты кальция обладают различными произведениями растворимости, поэтому характеризуются различной



склонностью к биодegradации. В указанном ряду фаз наибольшей скоростью к бидegradации обладает ПолиФК (Ca/P=0,5), а наименьшей ТКФ (Ca/P=1,5). ПФК будет занимать промежуточное положение (Ca/P=1).

Цель настоящей работы состояла в получении керамических композиционных материалов, содержащих резорбируемые фазы полифосфата и пирофосфата кальция.

Формование порошковых полуфабрикатов осуществляли из высококонцентрированной водной суспензии, включающей дигидрофосфат кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (ДФК) и ТКФ. Поскольку данная суспензия обладает вяжущими свойствами, прочность сформованного полуфабриката обеспечивалась образованием брушита вследствие протекания реакции (1):

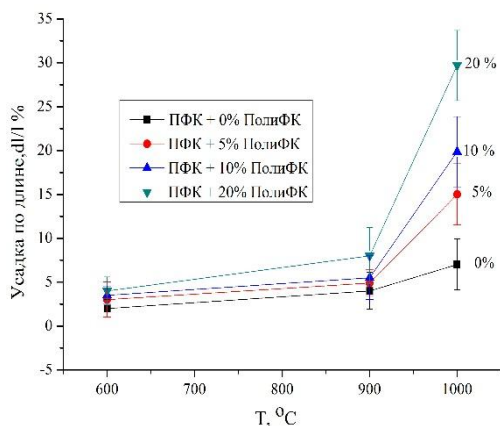
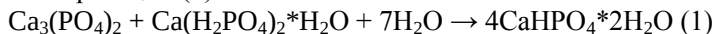
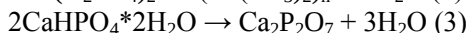
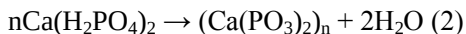


Рис. 1. Зависимость усадки порошковых полуфабрикатов от температуры обжига и содержания ПолиФК.

Порошки ДФК и ТКФ смешивали в шаровой мельнице в течение 15 минут (массовое соотношение порошок : шары = 1:5). В качестве жидкости затворения при получении порошковых полуфабрикатов по реакции (1) использовали воду. Массовое соотношение вода/твердая фаза составляло 0,9. Варьирование фазового состава материала при спекании и конечного фазового состава осуществляли на стадии подготовки высококонцентрированной суспензии, в которой ДФК был взят в избытке относительно реакции 1. Дигидрофосфат кальция  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (ДФК) при нагревании полимеризуется с образованием ПолиФК,

выделяя воду. Избыток ДГФК был взят в расчете на получение керамики с содержанием полифосфата кальция  $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$  по массе в количествах - 5%, 10%, 20% и 40%. Порошковые полуфабрикаты, содержавшие брусилит и ДГФК, обжигали в интервале температур 600-1000°C. По данным РФА после обжига керамический материал представлял собой композит, содержащий фазы ПолиФК и ПФК, образующиеся по реакциям 2 и 3 соответственно.



Усадка образцов с ростом температуры возрастает по мере увеличения содержания фазы ПолиФК (рис.1).

Керамический композиционный материал для создания КТИ был получен в результате жидкофазного спекания, сопровождающегося химическими реакциями.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проекты 16-53-00154 и 15-03-09387.*

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОСТНОЙ ИНЖЕНЕРИИ НА ОСНОВЕ СМЕШАННОГО ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_{2,5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$

Филиппов Я.Ю.<sup>1,2</sup>, Климашина Е.С.<sup>2</sup>, Орлов Н.К.<sup>2</sup>, Путляев В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Научно-исследовательский институт механики,  
Москва

<sup>2</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва  
filipovya@gmail.com, alenakovaleva@gmail.com, nicolasorlov174@gmail.com,  
valery.putlayev@gmail.com.

Наиболее перспективными материалами для замены поврежденных участков костной ткани на сегодняшний день являются биорезорбируемые материалы, которые несут опорную функцию лишь на начальных этапах эксплуатации, постепенно замещаясь природной костью за счет стимуляции регенеративных процессов. Использование высоких температур, необходимых для спекания керамических материалов, является нежелательным, так как приводит к значительному укрупнению кристаллитов, что в свою очередь негативным образом сказывается на резорбционных свойствах материала. Альтернативным способом консолидации материала является использование “мягкой химии”, то есть процессов, протекающих при температурах ниже температуры кипения воды. Наиболее перспективными с этой точки зрения являются цементные и реакционно-связанные материалы, набор

прочности которых осуществляется в процессе гидролиза с образованием новой фазы, выступающей в качестве связующего.

Крайне интересным является использование наиболее растворимых фосфатов кальция в качестве исходной порошковой фазы, а именно смешанных фосфатов кальция, таких как высокотемпературная фаза  $\text{Ca}_{2,5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$ . Использование ее в качестве прекурсора позволяет получить большое пересыщение раствора катионами  $\text{Ca}^{2+}$  и анионами  $\text{PO}_4^{2-}$ , что приводит к формированию нанокристаллической структуры, обладающей лучшими биологическими характеристиками и более высокой прочностью согласно закону Холла-Петча.

Получение реакционно-связанных материалов осуществляли путем одноосного прессования при  $P=400\text{МПа}$  пасты на основе порошка  $\text{Ca}_{2,5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$  и воды, с последующей консолидацией в различных водных растворах при температуре  $60^\circ\text{C}$ .

Были получены цементные материалы с гидрок시아патитом и брушитом в качестве конечной фазы. В первом случае готовили пасту на основе порошка  $\text{Ca}_{2,5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$  и фосфатного буфера, компактировали ее в тефлоновой форме и выдерживали в течение 24 часов в условиях близких к реальным, то есть при температуре  $37^\circ\text{C}$  и  $\text{pH } 7,4$ . В результате происходил полный гидролиз исходной фазы с образованием мелкокристаллического гидрок시아патита, что сопровождалось набором прочности. Во втором случае готовили порошковую смесь  $\text{Ca}_{2,5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$  с  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , которую затворяли различными растворами. В большинстве случаев наблюдалось мгновенное схватывание вследствие высокой растворимости исходных компонентов, что является неприемлемым в клинической практике. Лишь в случае раствора полифосфата натрия, который повышает  $\text{pH}$  среды и способствует связыванию катионов  $\text{Ca}^{2+}$  в комплексы, наблюдалось значительное замедление реакции, когда первоначальное схватывание наступало через 2-3 минуты.

В ходе механических испытаний полученных материалов было показано, что они обладают достаточной прочностью, необходимой для их применения в качестве имплантов для замены поврежденных участков костной ткани.

## ПОРИСТЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ

Крутько В.К.<sup>1</sup>, Сафронова Т.В.<sup>2</sup>, Путляев В.И.<sup>2</sup>, Мусская О.Н.<sup>1</sup>,  
Уласевич С.А.<sup>1</sup>, Кнотько А.В.<sup>2</sup>, Филиппов Я.Ю.<sup>2</sup>, Ларионов Д.С.<sup>2</sup>,  
Климашина Е.С.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,  
tsuber@igic.bas-net.by

<sup>2</sup>МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва

Разработка пористых кальцийфосфатных материалов для замещения поврежденной костной ткани является перспективным направлением, включающим приближение состава, размеров и морфологии частиц синтетического материала к аналогичным параметрам биологической кости. В данной работе целью являлось получение пористых кальцийфосфатных материалов из высококонцентрированных суспензий методом прямой реплики с применением пенополиуретановых (ППУ) матриц.

Синтезы наноразмерных фосфатов кальция: трикальцийфосфата (ТКФ) и гидроксиапатита (ГА) осуществляли при соотношении  $\text{Ca/P}=1,5\div 1,67$  в условиях крио- и термо- обработки из водных растворов нитрата кальция  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.) либо хлорида кальция  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich) и гидрофосфата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (ч.д.а.) при pH 6–9 для ТКФ и pH 11 для ГА. Водные суспензии ТКФ и ГА высушивали на воздухе при 60–70°C в течение 4–6 ч до формирования ксерогеля, растирали до порошка и термообработывали при 800°C в течение 5 ч. Размер кристаллитов ТКФ после 70°C составил 17–25 нм, а после 800°C – 96 нм; ГА после 60°C имел размер кристаллитов 8–9 нм, а после 800°C – 34–45 нм.

Для формирования пористых кальцийфосфатных материалов использовали высококонцентрированные суспензии на основе порошков ТКФ и ГА, прогретых при 800°C в течение 5 ч, с размером частиц  $\leq 71$  мкм и  $\leq 63$  мкм, в качестве связки использовали дистиллированную воду либо 1–5% раствор поливинилового спирта (ПВС) с добавлением 0,08 мл 18% HCl при соотношении компонентов суспензии равном 1:2:0,002.

Методом расслоения (по измерению объема отделившейся связки при хранении) установлено, что устойчивость высококонцентрированных суспензий на основе порошка ГА и связки в ряду дистиллированная вода < 1% ПВС < 2,5% ПВС < 5% ПВС повышается от 4 мин до 5 ч при использовании порошка ГА с размером частиц  $\leq 71$  мкм; от 16 мин до 23 ч при использовании порошка ГА с размером частиц  $\leq 63$  мкм.

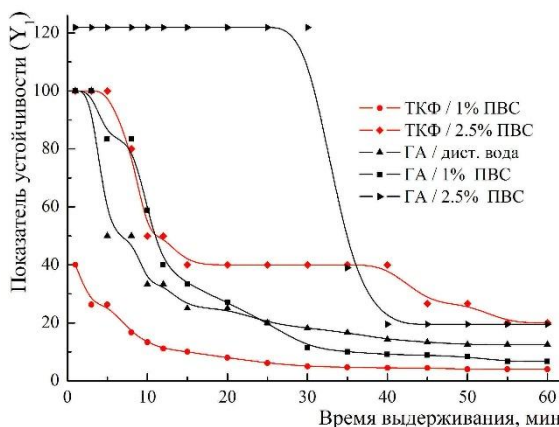


Рис. Зависимость устойчивости суспензий на основе порошков с размером частиц  $\leq 63$  мкм при отстаивании в течение 1 ч.

Наиболее устойчивыми оказались суспензии на основе порошков ГА и ТКФ с размером частиц  $\leq 63$  мкм и 2,5% раствора ПВС (рисунок). Суспензия на основе 5% ПВС и порошка ГА была устойчива в течение 23 ч, однако, достаточно высокая вязкость затрудняла равномерное нанесение на пористые заготовки.

С использованием ППУ матриц и суспензий состава ГА / дистиллированная вода и ГА / 1% ПВС с последующим формированием пористой структуры при  $1200^{\circ}\text{C}$  получена пористая ГА керамика с макропорами диаметром до 4,5 мкм и микропорами менее 0,3 мкм, со средней пористостью 27–55% и прочностью на сжатие 1,3–3,44 МПа.

*Работа выполнена при финансовой поддержке программы БРФФИ-РФФИ, проект X16P-030.*

## КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА И ФОСФАТОВ НАТРИЯ

Сафронова Т.В., Путияев В.И., Кнотько А.В., Филиппов Я.Ю.

МГУ имени М.В. Ломоносова, Москва, t3470641@yandex.ru

Для проектирования биосовместимых бирезорбируемых керамических материалов, из которых возможно изготовление костных имплантатов используют фазовые диаграммы, образованные оксидами элементов, входящих в состав костной ткани. Поскольку неорганическая

составляющая костной ткани представлена гидроксиапатитом  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГАП), то наиболее популярной является фазовая диаграмм  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-H}_2\text{O}$ . Опыт применения ГАП в качестве материала для костных имплантатов продемонстрировал безперспективность попыток воспроизвести синтетические аналоги как костной ткани, так и аналоги минеральной составляющей. Будущее, безусловно, принадлежит регенеративному подходу, суть которого заключается в стимулировании восстановления утраченной костной ткани организмом пациента при заполнении костного дефекта биосовместимым биорезорбируемым osteoconductive, osteoinductive пористым материалом, поддерживающим процессы остеогенеза.

Другой широко используемой фазовой диаграммой является  $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ . В ней отражены фазовые превращения следующих биорезорбируемых фаз: трикальцийфосфата  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (ТКФ), пирофосфата кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (ПФК) и полифосфата кальция  $(\text{Ca}(\text{PO}_3)_2)_n$  (ПолиПФК). В организме, в том числе и в костной ткани присутствует значительное количество ионов натрия. Данный факт позволяет рассматривать как перспективную для создания материалов для костных имплантатов систему  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$ . В этом случае к списку биосовместимых керамических фаз можно добавить ренанит  $\text{NaCaPO}_4$ , Na-замещенный ТКФ  $\text{Ca}_{10}\text{Na}(\text{PO}_4)_7$ , а также аморфные фазы в указанной системе.

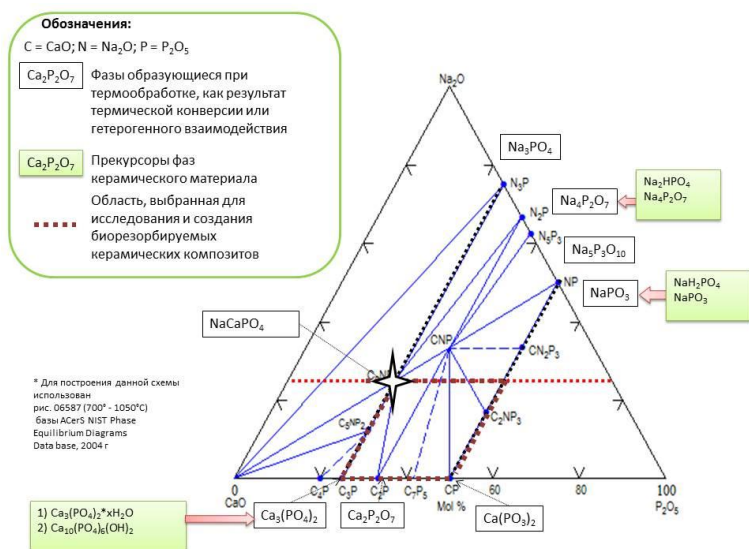


Рис. 1. Проектирование фазового состава биорезорбируемой керамики в системе  $\text{Na}_2\text{O-CaO-P}_2\text{O}_5$

Цель настоящей работы состояла в получении керамических композиционных материалов в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$  из порошковых смесей на основе синтетического наноразмерного гидроксиапатита и различных фосфатов натрия: гидрофосфата натрия  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , дигидрофосфата натрия  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , пирогосфата натрия  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  и полифосфата натрия  $\text{NaPO}_3$  (гексаметафосфата натрия  $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$ ).

Предварительно измельченные фосфаты натрия смешивали пересыпанием с порошком синтетического ГАП. Фосфаты натрия добавляли в количестве, обеспечивающем содержание оксида натрия 5-15 мольн. %. По данным РФА при нагревании в интервале 600-1200°C компактных порошковых заготовок, содержащих фосфаты натрия, в результате протекания гетерогенных реакций происходило взаимодействие компонентов и образование двойных орто- и пирогосфатов натрия / кальция. Кроме того, по своему влиянию на процесс уплотнения компактных порошковых полуфабрикатов на основе ГАП при нагревании использованные фосфаты кальция могут быть охарактеризованы как эффективные спекающие добавки.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект 16-08-01172.*

## **СОЗДАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

**Земцова Е.Г., Семенов Б.Н., Морозов Н.Ф., Смирнов В.М.**  
*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург, ezimtova@yandex.ru*

Одной из важных задач современного материаловедения является разработка новых материалов с улучшенными функциональными свойствами. Керамические композиционные материалы на основе оксидной матрицы ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) привлекают внимание разработчиков для использования в условиях способствующих проявлению металлическими материалами склонности к ползучести и окислению. В настоящее время разработки в области керамических композиционных материалов и покрытий проводят ведущие фирмы США и Европы, намечается переход от исследовательских работ к их коммерциализации. Широкий интерес к данной области исследований обусловлен созданием высокотемпературных керамических композиционных материалов для создания двигателей нового поколения.

Однако использование материалов на основе алюмооксидной матрицы в теплонагруженных условиях ограничено низкой ударной вязкостью, свойственной керамике. Из литературы известно, что наполнение керамики частицами или непрерывными волокнами тугоплавких соединений приводит к увеличению вязкости разрушения, причем в случае волокон оно особенно значительно. Следует учитывать, что для керамик наполненных волокнами (армированных керамик) характерно использование волокон близких по диаметру к величинам порядка 0,1мм и выше, что приводит к возникновению многочисленных внутренних границ раздела фаз и препятствует принципиальному улучшению функциональных свойств композита.

В работе в качестве одного из решений рассматриваемой проблемы предлагается получать композиционные материалы нового поколения на основе алюмооксидной керамики за счет трехмерного (3D) структурирования нанонитями TiN керамической матрицы. Для этого нами был разработан общий подход к синтезу таких композиционных материалов на основе процессов трехмерного химического наноструктурирования (армирования) каркаса матрицы дисперсной нанофазой.

В процессе исследования образования титан-азотных наноструктур на поверхности нанодисперсного оксида алюминия при хемосорбции из газовой фазы титан-органических реагентов, с помощью метода РФА установлен фазовый переход аморфных поверхностных титан-азотных наноструктур в кристаллический нитрид титана при 1100°C.

На основании данных рентгенофазового анализа и ЭСХА установлено, что на поверхности частиц оксида алюминия после обработки TDMAT и NH<sub>3</sub> (2 часа) и последующим прогревом образца при 1100°C образуются наночастицы TiN со средним размером около 40 нм. Введение в алюмооксидную матрицу нанофазы титан-нитридных групп от 10 до 25,1 масс% позволяет увеличить предел прочности алюмооксидной керамики до 2 раз.

Исследование механических свойств керамики на основе  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, структурированной наночастицами с титан – нитридными группами показало, что полученный материал обладает улучшенными функциональными свойствами по сравнению со свойствами лучших образцов керамики известных производителей.

*Работа выполнена в рамках программы “Проведение фундаментальных научных исследований по научным направлениям (2/15)” Санкт-Петербургского государственного университета, грант No. 6.38.337.2015.*



## КОНФОРМАЦИОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ-ФЕРМЕНТОВ ВБЛИЗИ ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ

Терешкина К.Б.<sup>1,2</sup>, Крупянский Ю.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН, Москва

ksenia.tereshkina@gmail.com, yufk@chph.ras.ru

В данной работе проведено изучение процессов взаимодействия белка лизоцима с моно- и бислойми графена, влияние на процесс адсорбции алкилоксибензолов [1, 2], а также начальные стадии взаимодействия альбумина с графеновой поверхностью. Для изучения динамики взаимодействия молекул с графеновой поверхностью использованы методы классической молекулярной динамики в полноатомном приближении на временах 10-200 нс, при различных температурах в программном комплексе Gromacs [3]. Использованы PDB модели лизоцима 2VB1, альбумина в комплексе с арахидоновой кислотой 1GNJ. Для разработки силовых полей графена, оксидов графена и малых молекул применялись методы квантовой механики, расчёты проводились в комплексе Firefly [4] методом Хартри-Фока, молекулярные орбитали раскладывались по базису 6-311++(d,p), также использован метод теории возмущений второго и четвёртого порядков, при нахождении парциальных зарядов использован алгоритм Geodesic, для нахождения энергетических характеристик систем проводилось построение частотного спектра [5].

Были получены энергетические характеристики взаимодействия молекул с графеновой поверхностью. Обнаружена деформация белковых молекул вблизи графеновой поверхности, более явно проявляющаяся при повышении температуры до 373K по сравнению с 300K. В случае лизоцима показано, что при добавлении в систему молекул алкилоксибензолов возможно добиться сохранения структуры лизоцима, и, как следствие, его функциональной активности. Однако также обнаружено, что в ряде случаев присутствие молекул алкилоксибензолов при взаимодействии с близко расположенными слоями графена, может напротив служить разрушению молекул лизоцима. Найдены параметры стабилизации и дестабилизации молекул лизоцима в присутствии алкилоксибензолов 5-метилрезорцина и 4-гексилрезорцина. Показано, что взаимодействие альбумина в комплексе с лигандами (арахидоновой кислотой) на графене приводит к делигандизации белка вследствие некоторой деформации молекулы белка у поверхности графена. Найдены структурные и энергетические характеристики начальной стадии делигандизации.

Авторы благодарят МСЦ РАН за доступ к компьютерным кластерам для проведения расчётов.

### Литература:

1. Крупянский Ю.Ф., Абдулнасыров Э.Г., Лойко Н.Г., Степанов А.С., Терешкина К.Б., Эль-Регистан Г.И. // Химическая физика. 2012. Т. 31. № 3. С. 60
2. Терешкина К.Б., Степанов А.С., Синецын Д.О. // Химическая физика. 2014. Т. 33. № 7. С. 64
3. Abraham, et al. (2015) SoftwareX 1-2 19-25
4. Granovsky A.A., Firefly version 7.1.G, <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html>
5. Kuznetsov V., Tereshkina K. // Nanomaterials: Application & Properties, North America, 2014. <http://nap.sumdu.edu.ua/index.php/nap/nap2014/paper/view/1447/686>

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ $C_3$ ПРИ НАГРЕВЕ В АТМОСФЕРЕ АРГОНА

Дан В.П.<sup>1</sup>, Барбин Н.М.<sup>1,2</sup>, Терентьев Д.И.<sup>1</sup>, Алексеев С.Г.<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>Уральский институт ГПС МЧС России, Екатеринбург

<sup>2</sup>Уральский государственный аграрный университет, Екатеринбург

<sup>3</sup>НИЦ «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН,  
Екатеринбург

[danvp\\_92@mail.ru](mailto:danvp_92@mail.ru), [NMBarbin@mail.ru](mailto:NMBarbin@mail.ru)

Кластеры углерода относятся к категории кластеров с сильной атомной связью. Атомы углерода формируют кластеры легче, чем какой-либо элемент периодической системы, что подтверждается, например, повсеместным образованием сажи. Углеродные кластеры представляют собой широкое поле деятельности в области физики и химии.

Для аттестации углеродных наноматериалов по пожарной опасности необходима информация об их теплофизических свойствах.

В работе нами рассмотрено поведение представителя малых углеродных кластеров  $C_3$  при нагреве в инертной среде при атмосферном давлении. Исследования проводились методом термодинамического моделирования. Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом. Одной из наиболее развитых и эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA. Этим методом ранее было рассмотрено поведение высшего фуллерена  $C_{94}$  при нагревании [1].

Рассчитанные с применением программного комплекса TERRA теплофизические характеристики системы  $C_3$ -Ar при давлении  $10^5$  Па в температурном диапазоне от 473 до 3973 К приведены в таблице.

| T    | v        | S        | I        | U        | MMg      |
|------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 473  | 0,262521 | 1,15832  | 35,36833 | 25,66407 | 13,316   |
| 973  | 0,540027 | 1,332537 | 157,7937 | 120,3383 | 13,316   |
| 1473 | 0,817533 | 1,449397 | 299,1053 | 233,8997 | 13,316   |
| 1973 | 1,09504  | 1,536223 | 447,7633 | 354,8067 | 13,316   |
| 2473 | 1,372547 | 1,605113 | 600,3167 | 479,61   | 13,316   |
| 2973 | 1,650323 | 1,66292  | 757,38   | 608,8967 | 13,3155  |
| 3473 | 1,95425  | 1,740913 | 1012,623 | 833,9767 | 13,2808  |
| 3973 | 2,811813 | 2,1306   | 2478,36  | 2218,28  | 12,73977 |

$v$  – удельный объем равновесной системы ( $m^3/kg \cdot atom$ );  $S$  – удельная энтропия системы ( $kJ/kg \cdot K \cdot atom$ );  $I$  – полная удельная энтальпия системы ( $kJ/kg \cdot atom$ );  $U$  – полная удельная внутренняя энергия системы ( $kJ/kg \cdot atom$ );  $MMg$  – молярная масса газовой фазы ( $g/mol$ ).

В температурном диапазоне от 473 К до 3473 К  $v$  возрастает линейно; в температурном интервале от 3473 К до 4273 К интенсивность возрастания удельного объема увеличивается по траектории кубической параболы.

$S$  с ростом температуры от 473 К до 3373 К увеличивается линейно; в интервале температур от 3373 К до 4273 К – с большей интенсивностью.

$I$  увеличивается линейно в температурном интервале от 473 К до 3373 К. С дальнейшим ростом температуры полная удельная энтальпия системы увеличивается более интенсивно.

$U$  в температурном диапазоне от 473 К до 3373 К линейно, без отклонений, возрастает. С ростом температуры – увеличивается более интенсивно.

$MMg$  в температурном диапазоне от 473 К до 3173 К остается неизменной; при росте температуры наблюдается ее линейное уменьшение.

1. Дан В.П., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г. Нагревание нанотрубки частицы  $C_{94}$  при атмосферном давлении в среде аргона. Техносферная безопасность. 2015. №1. С. 19-22. URL: <http://uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal>

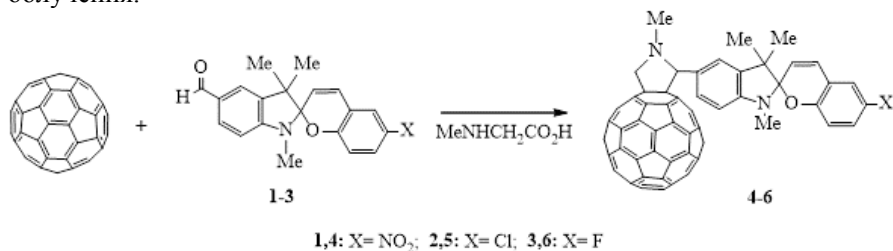
# **СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ ФУЛЛЕРЕНОВ – НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ**

Хузин А.А., Туктаров А.Р., Джемилев У.М.

*Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа*  
*ink@anrb.ru*

Как известно, основным сдерживающим фактором создания современных суперкомпьютеров является достигнутый критический размер кремниевых транзисторов, отвечающих за быстродействие. Одним из возможных способов решения возникшей проблемы является замена обычных кремниевых транзисторов на молекулярные органические переключатели, которые, как полагают исследователи, на несколько порядков меньше самых миниатюрных устройств, что в итоге приведет к увеличению эффективности новых компьютерных систем в несколько миллиардов раз по сравнению с современными компьютерами, в которых применяются кремниевые элементы.

Для решения указанной выше задачи нами в качестве перспективных материалов выбраны синтезируемые в условиях реакции Прато фуллеропирролидины, содержащие спиропирановые фрагменты, способные легко претерпевать электронные рекомбинации (разрыв и восстановление углерод-углеродных связей) под действием УФ-облучения.



Обнаружено, что фотохромизм наблюдается только для гибридного соединения, содержащего в пирановом фрагменте NO<sub>2</sub> группу, в то время как пирролидинофуллерены с атомами Cl и F в спиропирановой части молекулы фотохромизмом не обладают. Установлено, что фотохромный фуллереновый гибрид характеризуется более низкими показателями светочувствительности и фотодеградациии в отличие от исходных спиропиранов, что открывает перспективы создания на их основе компьютеров с новыми эксплуатационными характеристиками.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 14-13-00296).*

## АДСОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ ТУГОПЛАВКИХ НАНОФАЗ С ПАВ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ПРИ 1500-1650 °С

Бурцев В.Т., Анучкин С.Н., Минаев Ю.А., Самохин А.В.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
burtsev@imet.ac.ru*

Использование экзогенных наночастиц тугоплавкой фазы (НЧТФ) как реагентов для рафинирования расплавов на основе железа и никеля от вредных примесей, так и для инокулирования в процессах кристаллизации металла требует более полного физико-химического обоснования с учетом нетрадиционного характера взаимодействия. В связи с этим предложена гипотеза об адсорбционном удалении ПАВ [1] из свободной разбавленной дисперсной системы, состоящей из дисперсионной среды (металлический расплав) и дисперсной фазы (НЧТФ). Известно, что под устойчивостью свободно-дисперсных систем понимают постоянство их свойств во времени, постоянство их дисперсности, распределение по объему частиц дисперсной фазы, а также характера межчастичного взаимодействия. Рассмотрели термодинамическую устойчивость НЧТФ к агрегации ее частиц и показали, что термодинамически устойчивые системы лиофильны, а неустойчивые – лиофобны (в соответствии с правилом Ребиндера [2]). При введении в жидкий металл НЧТФ на образовавшейся межфазной границе частица-расплав происходит перераспределение ПАВ и их адсорбция на поверхности НЧТФ и в результате адсорбции образуются соединения – ансамбли  $Me-\{НЧТФ+(ПАВ)\}$  с последующим их удалением на границы раздела фаз.

Шихта современных сталеплавильных агрегатов содержит значительные количества примесей цветных металлов, удаление которых в процессе рафинирования металла представляет сложную физико-химическую и техническую проблемы, эффективно и экономически нерешенные до настоящего времени. Указанная гипотеза позволяет рассмотреть новый способ решения проблемы рафинирования жидких сталей и сплавов от примесей цветных металлов обладающих поверхностно активными свойствами (ПЦМ-ПАВ), сложность решения которой объясняется значительным сродством ПЦМ-ПАВ к металлу матрицы.

В данной работе исследовали взаимодействие НЧТФ  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiN$  и  $MgAl_2O_4$  с модельными расплавами  $Fe-(S,Sn,Sb)$ ,  $Ni-(S,Sn)$ , чугуном и сложнoleгированными расплавами  $Fe$  и  $Ni$  и доказали значимую степень удаления ПАВ-ПЦМ (% отн.):  $Fe-S - 34$ ,  $Fe-Sn - 23$ ,  $Fe-Sb - 32$ ,  $Ni-S - 46$ ,  $Ni-Sn - 20$ . Изучили поверхностные и объемные

свойства указанных модельных расплавов с ПАВ-ПЦМ. Показали, что на поверхностное натяжение и плотность расплавов оказывают существенное влияние тип НЧТФ и размер частиц, а также существование ансамблей. Рассчитали адсорбцию серы по Гиббсу и показали для системы Ni-S-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.TiN) соизмеримость размеров НЧТФ с размерами частиц серы и сульфида никеля на поверхностном слое металла.

*Работа частично выполнена при финансовой поддержке ГРАНТ РФФИ № 16-38-60129 мол\_a\_дк*

#### **Литература.**

1. Анучкин. С.Н. Бурцев В.Т. Самохин А.В. Серов Г.В. Взаимодействие наноразмерных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и TiN с ПАВ в расплаве на основе никеля. // Физика и химия обработки материалов. – 2009. – №6. – с. 78-85.
2. Шукин Е.Д., Савенко В.И., Малкин А.И. Лекции по физико-химической механике. – М: Нобель-Пресс, 2015, 679 с.

### **НОВЫЙ КЛАСС ВЫСОКОТВЁРДЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ С НАНОУГЛЕРОДНОЙ СУБСТРУКТУРОЙ**

Антипов В.И., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Мухина Ю.Э.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
antipov@imet.ac.ru*

Общепризнано, что основным показателем качества валковых и инструментальных сталей является твёрдость. В настоящее время твёрдость промышленно выпускаемых отечественных и зарубежных (Японии, ФРГ) низколегированных инструментальных и валковых сталей составляет 63-65 HRC. В ходе исследований, выполненных ранее в ИМЕТ РАН в рамках Программы фундаментальных исследований отделения химии и наук о материалах РАН, были разработаны технологические приемы формирования в материале субмикронной фрагментарной структуры, позволяющие повысить твердость рядовых валковых сталей 90X, 90XC до уровня 66-67 HRC, а сталей ШХ15, ШХ15СГ до 68-69 HRC [1].

В представленном исследовании показана возможность повышения свойств валковых и инструментальных сталей за счет увеличения содержания углерода до 1,5-1,8% с одновременным применением низкотемпературного отпуска (110-130<sup>0</sup>С). При этом в тетрагональном мартенсите образуются плоские тонкодисперсные скопления атомов углерода (углеродные кластеры) размером ~ 100 нанометров, способствующие повышению твердости материала на 1-2 единицы HRC, до уровня 70-71 HRC, что эквивалентно твердости металлокерамических твердых сплавов ВК8, ТТ7К12. Стали с наноуглеродной субструктурой

представляют собой принципиально новый класс материалов, обеспечивающих экстремально высокую производительность режущего инструмента, рабочих валков многовалковых станов холодной прокатки фольги и ленты, роликов и оправок станов ХПТ и др. изделий ответственного назначения, работающих с высокими контактными напряжениями в условиях интенсивного износа.

### **Литература**

1. Банных О.А., Доронин И.В., Антипов В.И., Виноградов Л.В. и др. Способ повышения твёрдости более 68,0 HRC в изделиях из инструментальных сталей. ПАТЕНТ № 2349651, Бюл. №8 20.03.2009.

## **ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ**

Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р.  
МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва  
*sergey.balakhonov@gmail.com*

Впервые определены и сравнены между собой электрохимические свойства аэрогелей на основе оксидов ванадия, синтезированных методом сверхкритической сушки с использованием трех различных растворителей (СК- $\text{CO}_2$ ; СК-гексан и субкритический н-октан) [1]. В качестве прекурсора был использован гель  $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , полученный в результате гидролиза ванадий (V) окситрипропоксида [1, 2]. Исследование электрохимических свойств аэрогелей проводили при помощи методов циклической вольтамперометрии и гальваностатического циклирования. При различных токах циклирования были построены зависимости разрядной емкости от номера цикла. Было установлено, что среди трех синтезированных аэрогелей, наиболее высоким показателям разрядной емкости обладает материал, полученный в н-гексане – его емкость линейно снижается от 280 до 240 мАч/г на протяжении первых семи циклов (при токе С/20). В случае н-октана емкость на первом цикле достигла ~ 200 мАч/г, после чего линейно начинает спадать в процессе дальнейшего циклирования до значения ~ 160 мАч/г на 9-м цикле. Наиболее изучаемый в научной литературе аэрогель, который был синтезирован в СК- $\text{CO}_2$ , в настоящей работе показал намного меньшую емкость: 80-105 мАч/г.

Столь существенное различие разрядной емкости аэрогелей полученных из одного прекурсора в трех растворителях, имеющих различную природу (СК- $\text{CO}_2$ , СК-гексан и субкритический н-октан)

авторы связывают с различным фазовым составом полученных продуктов, выявленном в предыдущих исследованиях [3, 4].

**Литература:**

1. Балахонов С.В., Вацадзе С.З., Чурагулов Б.Р. Ж. неорг. химии. 2015. Т. 60, № 1. С. 11–17.
2. Avellaneda C.O. Mater. Sci. Eng. B. 2007. V. 138, № 2, P. 118–122
3. Balakhonov S.V., Goodilin E.A., Gavrilov A.I., Gavrilova D.Y., Churagulov B.R. Mater. Today. 2012. V. 15. № 4. P. 175-175.
4. Balakhonov S.V., Efremova M.V., Churagulov B.R., Ivanov V.K. Mater. Lett. 2015. V. 156. P. 109–112.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты: № 15-33-70052 мол\_а\_мос и № 16-03-00488-а).*

**ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В  
РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ И ВОДНО-МЕТАНОЛЬНОЙ  
СМЕСИ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АНАТАЗА,  
СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ**

Гаврилов А.И., Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва*

*sergey.balakhonov@gmail.com*

Аэрогели на основе анатаза с содержанием ванадия 5 и 10 мольн. % были синтезированы методом сверхкритической сушки в изопропанол (при  $T=250^{\circ}\text{C}$  и  $P=10$  МПа) на установке и по методике, описанной в [1] и была изучена их фотокаталитическая активность в реакции разложения воды и водно-метанольной смеси в непрерывном режиме с использованием кварцевого реактора внутреннего облучения. Измерения выделившейся газовой смеси проводили, используя 3-канальный анализатор, оборудованный детекторами по определению концентрации водорода (детектор по теплопроводности), кислорода (парамагнитный детектор) и диоксида углерода (ИК-детектор) [2].

Проведено сравнение физико-химических свойств и фотокаталитической активности с аэрогелем твердым раствором на основе анатаза с содержанием цинка 10 мольн. %, синтезированным нами также методом сверхкритической сушки в изопропанол [3]. Впервые показано, что увеличение содержания ванадия в аэрогелем твердом растворе на основе анатаза состава  $V_xTi_{1-x}O_2$  от 5 до 10 мольн. % приводит к значительному уменьшению скорости выделения водорода в реакции разложения водно-метанольной смеси при УФ-облучении: от 190 мкл/(мин·Г<sub>кат</sub>) до 32 мкл/(мин·Г<sub>кат</sub>). Противоположный эффект обнаружен в случае аэрогелем твердого раствора на основе анатаза,



содержащего 10 мольн. % Zn: скорость выделения водорода в реакции разложения водно-метанольной смеси при УФ-облучении резко возрастает до 700 мкл/(мин·г<sub>кат</sub>).

### **Литература:**

1. Балахонов С.В., Вацадзе С.З., Чурагулов Б.Р. Ж. неорг. химии. 2015. Т. 60, № 1. С. 11–17.
2. Гаврилов А.И., Балахонов С.В., Гаврилова Д.Ю., Чурагулов Б.Р., Гудилин Е.А. Доклады академии наук. Химия. 2014. Т. 455, № 5, С. 540–543.
- 3.. Kolen'ko Y.V., Kovnir K.A., Gavrilov A.I., Garshev A.V., Meskin P.E., Churagulov B.R., Bouchard M., Colbeau-Justin C., Lebedev O.I., Van Tendeloo G., Yoshimura M Journal of Physical Chemistry B. 2005. V. 109. P. 20303–20309.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 16-03-00448а).*

## **ЭТАЛОННЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОБЪЕМНЫХ И КОМПАКТИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ**

Кодесс Б.Н.

*Всероссийский научно-исследовательский институт метрологической  
службы, Москва, kodess@mail.ru*

Анализ объемных, компактированных и композиционных нанофрагментированных материалов неразрушающими дифрактометрическими методами включает определение нескольких характеристик, описывающих условия и особенности возникновения наносостояния. Среди них размеры, уровень микронапряжений, соотношение различных фаз и включений, роль легирования для повышения функциональных свойств этих материалов. Нами разработана серия государственных стандартных образцов (СО) и мер дифракционных свойств ключевых материалов современных технологий. Она включает образцы с различным уровнем микронапряжений, размеров нанообразований, а также СО для современных методов определения фазового состава сложных смесей и композиций и для высокоточного определения степени замещения и заселенности атомных позиций в элементарной ячейке матрицы, определяющих их функциональные свойства. Представлены результаты исследования первых партий образцов на основе нитридизированной высокопрочной стали и специальным образом деформируемого кремния. Дифракционные эффекты для стали включали комплекс возможных источников возникновения дефектной структуры в объемных наноматериалах и отражают состояние кристаллической решетки с экстремально высоким

уровнем микронапряжений. Также они характеризуют и часто возникающий на поверхности и в объеме уровень остаточных (макронапряжений), которые влияют на ресурс изделий из этих материалов. Для установления метрологических характеристик данные на поликристаллах были получены с использованием различных длин волн излучения и проведены на различных отечественных и зарубежных дифрактометрах в различных организациях. В качестве эталона для исключения инструментальных вкладов использованы ГСО ПРФ-12 и ПРФ-3. Величина физического уширения Брэгговских отражений, соответствует размеру нанофрагментов в микроструктуре этих образцов равному 10-25 нм и очень большому уровню микронапряжений (0.3-0.4%). Особенности распределения элементов по кристаллографическим позициям были уточнены на монокристаллах тех же составов и с теми же уровнями содержания азота (дифрактометр Xcalibur). Совместное использование данных на моно- и поликристаллах стали обеспечивает возможность сопоставления с результатами теоретических расчетов и дает возможность калибровки результатов дифрактометрических измерений не только для анализа обычно используемых в технологиях относительных изменений в ходе термомеханической и радиационной обработки и других видов внешнего воздействия а также для получения абсолютных значений микроструктурных характеристик. Высокая воспроизводимость результатов определения величины физического уширения позволяет предложить образцы этих партий стали и кремния в качестве стандартных образцов и мер для различных отраслей nanoиндустрии. Применение СО необходимо для достижения более высокого уровня точности и достоверности результатов измерений а также для понимания влияния использования различных приближений при описании микроструктуры объемных и компактированных наноматериалов. Предлагаемые комплекты ГСО и мер используются на стадиях разработки в том числе для повышения механических и физико-химических функциональных характеристик.

## **МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ** **УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

### **СИНТЕЗ Pt/C КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ ПОВЫШЕННОЙ АКТИВНОСТЬЮ И СТАБИЛЬНОСТЬЮ**

Алексеев А.А.<sup>1</sup>, Гутерман В.Е.<sup>1</sup>, Могучих Е.А.<sup>1</sup>, Меньщиков В.С.<sup>1</sup>,  
Волочаев В.А.<sup>1</sup>, Табачкова Н.Ю.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Химический факультет Южного федерального университета, Ростов-на-Дону*

<sup>2</sup>*НИТУ «МИСИС», Москва*

*aalekseenko@sfedu.ru*

На сегодняшний день по совокупности характеристик наночастицы платины или ее сплавов, нанесенные на углеродный носитель с развитой поверхностью рассматриваются в качестве наилучших электрокатализаторов для низкотемпературных топливных элементов [1, 2].

Методы синтеза в жидкой фазе дают широкую возможность влиять на характеристики получаемых катализаторов посредством варьирования многих параметров, таких как: состав раствора, температура, наличие поверхностно-активных и стабилизирующих веществ, pH раствора, природа и концентрация восстановителя[2]. Задачей данного исследования является изучение влияния CO-атмосферы на характеристики электрокатализаторов.

Синтез Pt/C катализаторов проводили посредством химического восстановления формальдегидом прекурсора Pt (IV) с доступом кислорода (образец - Pt/C) и в CO-атмосфере (образец Pt/C<sub>CO</sub>). В качестве углеродного носителя использовали графитизированную углеродную сажу Vulcan XC-72. Для сравнения значений электрохимически активной площади поверхности (ЭХАП) и активности в реакции электровосстановления кислорода (РВК) были взяты коммерческие материалы (Е-ТЕК; JM 20) [1, 2].

Изменение воздушной атмосферы на атмосферу CO в рамках «формальдегидного» синтеза Pt/C привело к уменьшению среднего размера НЧ от 2,0 до 1,5 нм и соответствующему увеличению ЭХАП от 128 до 152 м<sup>2</sup>/г(Pt). Образец Pt/C<sub>CO</sub> проявляет более высокую активность в РВК в сравнении с Pt/C и коммерческим образцом – JM 20 [2].

В ходе исследования мы убедились в позитивном влиянии CO-атмосферы в ходе синтеза на характеристики получаемых Pt/C материалов.

*Авторы выражают благодарность РНФ (грант №16-19-10115), при поддержке которого выполнена настоящая работа.*

- [1] Ярославцев А.Б., Добровольский Ю.А., Шаглаева Н.С. и др. Наноструктурированные материалы для низкотемпературных топливных элементов // Успехи химии. 2012. Т.81. С. 191–220.
- [2] Алексеенко А.А., Гутерман В.Е., Волочаев В.А., Беленов С.В. Влияние условий синтеза в жидкой фазе на микроструктуру и активную площадь поверхности Pt/C катализаторов Неорганические материалы. 2015. Т 51. №12. С. 1355–1360.
- [3] Гутерман В.Е., Алексеенко А.А., Волочаев В.А., Табачкова Н.Ю. Синтез наноструктурных Pt/C электрокатализаторов: влияние состава атмосферы и промежуточного носителя на микроструктуру // Неорганические материалы. 2016. Т 52. №1. С. 25–30.

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОПРОВОЛОК**

Клименко А.А.<sup>1</sup>, Напольский К.С.<sup>1</sup>, Столяров В.С.<sup>2</sup>, Скрыбина О.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва

<sup>2</sup>Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

[aleshablond@yandex.ru](mailto:aleshablond@yandex.ru)

Металлические нанопроволоки представляют интерес в связи с возможностью их применения в изготовлении нанопроводников, МЭМС устройств, различных датчиков и т.д. Одним из перспективных направлений является получение нанопроволок для реализации  $\pi$ -контакта (слоистой структуры состоящей из сверхпроводника с ферромагнитной прослойкой), позволяющего управлять фазой сверхпроводящего тока. На сегодняшний день подобный контакт реализован только в планарной геометрии. Одномерная структура  $\pi$ -контакта более предпочтительна, так как это позволяет уменьшить размеры подобных элементов электроники. Метод темплатного электрохимического осаждения является удобным для получения нанопроволок, в том числе сегментированных. Данный метод является легко масштабируемым и позволяет получать нанонити в большом количестве. Параметрами осаждения и выбором темплата (матрицы) можно варьировать размеры, структуру, состав и морфологию нанопроволок.

В качестве темплата удобно использовать мембраны из анодного оксида алюминия, получаемые анодным окислением алюминия в кислых

электролитах. Изменяя параметры анодирования, можно получить мембраны с различными толщиной (от единиц до сотен микрон) и размером пор (от 30 до 250 нм).

Целью данной работы является получение металлических нанопроволок методом темплатного электроосаждения, изучение структуры и исследование транспортных свойств индивидуальных нанопроволок.

Методом темплатного электроосаждения были получены медные и никелевые нанонити и изучены их транспортные свойства. В качестве электрода сравнения при электрокристаллизации выступал нас. AgCl/Ag,

Установлено, что структура медных нанопроволок, полученных из электролитов состава: 0,1 М  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , 0,2 М  $\text{CuSO}_4$  при 0,0 В, и из 1 М  $\text{CuSO}_4$ , 0,5 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 0,01 М  $\text{HCl}$  при потенциале 0,05 В, является крупнокристаллической с размером монокристаллических зерен больше диаметра диафрагмы ПЭМ (700 нм).

Структура никелевых нанопроволок, полученных из 0,6 М  $\text{NiSO}_4$ , 0,1 М  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при потенциалах -0,8, -0,9, -1,0 и -1,1 В является поликристаллической с кристаллитами размером порядка диаметра нанопроволок. Также в структуре присутствуют монокристаллические сегменты с длиной, по крайней мере, 700 нм.

В результате измерения проводимости индивидуальных никелевых нанопроволок полученных при потенциале -0,9 В найдено удельное сопротивление никеля  $\rho_{\text{Ni}} = 2,68 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ . На дифференциальной кривой ВАХ при 0,3 К обнаружен эффект близости, который проявляется в виде двух симметричных пиков относительно нуля тока.

В результате измерения проводимости индивидуальных медных нанопроволок получено удельное сопротивление меди  $\rho_{\text{Cu}} = 1,62 \text{ мОм} \cdot \text{см}$ . Также было рассчитано удельное контактное сопротивление  $\rho_{\text{к}} = 2,31 \cdot 10^{-4} \text{ мОм} \cdot \text{см}^2$ . При 1,2 К была зарегистрирована по 4-х контактной методике плотность сверхпроводящего тока через участок нанопроволок длиной 450 нм  $j_{\text{с}} = 2,34 \cdot 10^3 \text{ А/см}^2$ .

## АЛЮМООКСИДНЫЕ НАНОМЕМБРАНЫ С ПОВЫШЕННОЙ ЭЛАСТИЧНОСТЬЮ

Васильев С.Г., Кокатев А.Н., Терлецкая М.А., Яковлева Н.М., Чупахина Е.А.

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск  
step254@yandex.ru*

Алюмооксидные наномембраны (АОНМ) обычно используются для ультратонкой фильтрации (в хроматографии, химической промышленности, медицине, газовой отрасли, приборостроении, оптической промышленности), а также для темплейт-синтеза наноматериалов. Основной проблемой производимых в настоящее время наномембран является их хрупкость, что приводит к сужению области применения и уменьшению срока эксплуатации. Целью данной работы являлась разработка методики получения эластичной наномембраны на основе пористого оксида алюминия. Объектами исследования являлись образцы алюминиевой фольги (А99) толщиной 100 мкм. Перед анодированием образцы отжигались при  $T=450^{\circ}\text{C}$  в течение 30 мин в муфельной печи, химически очищались в щелочи с последующей промывкой в дистиллированной воде и сушкой. Для формирования высокоупорядоченного пористого оксида алюминия применялся метод двухступенчатого одностороннего анодирования. В качестве электролита первой стадии использовался водный раствор 3%  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ . Затем сформированная на поверхности фольги пористая оксидная пленка удалялась в 5%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Вторая стадия анодирования проводилась в многокомпонентном электролите, представляющем водный раствор смеси щавелевой, лимонной, борной кислот с добавлением изопропилового спирта. После процесса одностороннего двухступенчатого анодирования производилось утонение барьерного слоя оксида уменьшением напряжения процесса до достижения близкого к нулю значения тока, что означало появление проницаемости оксида. Далее удалялась металлическая подложка в растворе на основе  $\text{CuCl}_2$ . На заключительной стадии процесса проводилось одновременное травление остатков барьерного слоя и уширение пор в теплом растворе  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Изучение рельефа поверхности пористого и барьерного слоев оксидных пленок после отделения металлической подложки осуществлялось с помощью атомно-силового микроскопа СЗМ «Солвер-нектс».

Было установлено, что полученные при таких условиях алюмооксидные наномембраны обладали повышенной эластичностью и способны были выдерживать угол изгиба до  $120^{\circ}$  (рис. 1а), в отличие от мембран, сформированных в однокомпонентных электролитах, угол изгиба которых, как правило, не превышал  $10^{\circ}$ .

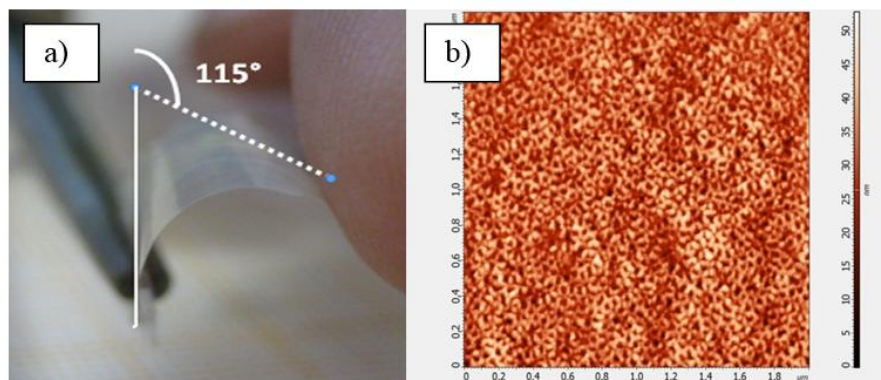


Рис.1. а) Иллюстрация эластичности пористых анодно-оксидных пленок, сформированных в многокомпонентном электролите, б) АСМ – изображение поверхности барьерного слоя после процедуры утонения анодного оксида, сформированного двухступенчатым анодированием.

АСМ-исследование поверхности барьерного слоя после заключительной стадии (рис.1б) подтвердило факт получения проницаемой мембраны. Таким образом, двухступенчатое анодирование алюминия с применением на второй стадии многокомпонентного электролита позволяет получить проницаемые АОМ с высокой эластичностью.

*Работа выполнена при поддержке программы У.М.Н.И.К.,  
Соглашение №6896ГУ2015 от 30.07.2015*

### **3D-ПЕЧАТЬ ИЗ СУСПЕНЗИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ РЕЗОРБИРУЕМЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСТЕОКОНДУКТИВНОЙ БИОКЕРАМИКИ**

Курбатова С.А., Сафронова Т.В., Евдокимов П.В., Путляев В.И.  
МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва  
*kurbatova.snezhana@yandex.ru*

Современная регенеративная медицина требует создания новых материалов для костной имплантации, важнейшими свойствами которых являются биосовместимость, способность к резорбции и остеокондуктивность. Фосфаты кальция с соотношением  $\text{Ca/P} < 1,67$  биосовместимы за счет сходства с естественной костной тканью человека, а их способность к резорбции возрастает с уменьшением соотношения  $\text{Ca/P}$ , в связи с чем интерес представляет

изучение фосфатов кальция с соотношением  $0,5 \leq \text{Ca/P} \leq 1$ ; в то же время получение хороших osteoconductive свойств (высокая проницаемость, пористость) возможно с использованием аддитивных технологий (3D-печати).

Наиболее перспективным методом получения пористого проницаемого каркаса является метод трехмерной стереолитографической печати из суспензий, содержащих светоотверждаемый мономер и неорганический порошок. Термическая обработка получаемых композитов позволяет получать керамические материалы с заданной архитектурой порового пространства. Однако при наполнении суспензий частицами порошка происходит увеличение рассеяния света, что приводит к уменьшению латерального разрешения печати. Использование красителя позволяет уменьшить эффект рассеяния света и улучшить качество печати. В рамках данной работы был разработан метод получения окрашенных (за счет разложения сопутствующего продукта реакции) порошков фосфатов кальция, использование которых позволило существенно повысить латеральное разрешение стереолитографической печати.



Рис. 4. Макропористый материал до обжига, представляющий собой композит «полимер/окрашенный порошок фосфата кальция» (слева) и керамический материал после обжига (справа). Длина ребра образца до обжига – 11,6 мм, после обжига – 6,1 мм.

Для оценки свойств суспензий на основе порошков фосфатов кальция был выбран пирофосфат кальция  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (ПФК). В ходе исследований были впервые получены стабильные и однородные суспензии на основе окрашенных порошков ПФК для создания макропористых керамических материалов с заданной архитектурой методом стереолитографии; исследованы свойства суспензий (вязкость,



светочувствительность, критическая энергия полимеризации); показано, что варьирование светочувствительности суспензий путем изменения окраски порошка ПФК позволяет улучшить разрешение стереолитографии.

Установлено, что стереолитография фоточувствительных суспензий с разным объемным содержанием порошка пирофосфата кальция (в диапазоне от 2 до 40%) позволяет получить керамические материалы с сохранением после обжига заданной архитектуры и общей пористостью 30-50%. Впервые получена макропористая керамика с архитектурой типа «гиرويد» (рис.1) на основе пирофосфата кальция (общая пористость = 86,5%).

*Работа выполнена при поддержке гранта РНФ №15-19-00103 «Остеокондуктивные биорезорбируемые содержащие пиро- и полифосфаты кальция керамические имплантаты, изготовленные методом стереолитографической 3D-печати для регенерации костной ткани»*

## **ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ МЕТАЛЛОМ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОНИТЕЙ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ**

Леонтьев А.П.<sup>1</sup>, Яковлев М.В.<sup>1</sup>, Напольский К.С.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

[leontyevalecsey@mail.ru](mailto:leontyevalecsey@mail.ru)

Одномерные наноструктуры в последние несколько десятилетий привлекают к себе большое внимание исследователей благодаря перспективам их практического применения в области электроники, фотоники и катализа. Важной особенностью таких структур является зависимость их физико-химических свойств от геометрических параметров. Поэтому необходимо точно контролировать диаметр и длину получаемых нанонитей.

Существует несколько способов формирования одномерных наноструктур. Наиболее распространённым является метод темплатного электроосаждения в пористые матрицы с цилиндрическими каналами. Согласно закону Фарадея, эта техника позволяет контролировать объём осаждаемого материала, однако неполное и неравномерное заполнение пор внедряемым материалом зачастую приводит к существенной дисперсии формируемых наноструктур (нанонитей) по длине.

Целью данной работы стал поиск режимов электроосаждения, позволяющих формировать нанонити с точным контролем их геометрических параметров.

В качестве матриц в работе использовали плёнки анодного оксида алюминия (АОА). Их пористая структура представляет собой гексагональную сетку перпендикулярных поверхности каналов с узким распределением геометрических параметров, что позволяет достаточно точно контролировать диаметр получаемых нанонитей. В каналы АОА электрохимически осаждали медь из 0,1 М раствора  $\text{CuSO}_4$  в 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в потенциостатическом режиме при различных потенциалах осаждения ( $E_d$ ).

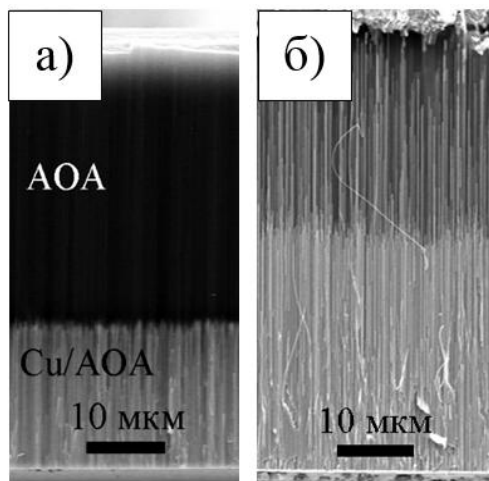


Рис. 1. Боковой скл матриц АОА с полученными при  $E_d = -0,4$  В (а) и  $-0,2$  В (б) нанонитями.

В ходе работы было установлено, что при больших перенапряжениях скорость электрокристаллизации ограничивается скоростью диффузии ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , причём величина предельного диффузионного тока увеличивается при использовании принудительной конвекции. Такой эффект объясняется тем, что массоперенос электроактивных частиц к поверхности матрицы, в отличие от массопереноса в порах, может быть эффективно ускорен при использовании перемешивания. В режиме предельного диффузионного тока (потенциал осаждения  $E_d = -0,4$  В) большинство нанонитей растут достаточно равномерно, однако средняя степень заполнения матрицы, рассчитанная как отношение объёма нанонитей к объёму пор, не

превосходит 50% (рис. 1а). Это связано с тем, что единичные нити растут быстрее остальных, значительно раньше достигая поверхности. При этом начинается рост металла на поверхности плёнки, образуются диффузионные зоны отчуждения и рост нанонитей в матрице прекращается. Предположительно, такое явление связано с наличием ветвящихся пор в структуре плёнок АОА, скорость роста металла в которых в условиях диффузионных ограничениях значительно отличается от скорости роста нанонитей в прямых порах.

При уменьшении перенапряжения ( $E_d = -0,2$  В) уменьшается доля диффузионного тока и выравнивается скорость роста металла в прямых и ветвящихся порах. В результате увеличивается степень заполнения матрицы металлом (рис. 1б). На микрофотографии видно, что гораздо большее количество нанонитей достигло верхней поверхности матрицы, однако дисперсия наноструктур по длине увеличивается, что может быть связано с прогрессирующим зародышеобразованием, реализующимся при небольших перенапряжениях.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 14-13-00809).*

## **БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ, СОДЕРЖАЩИЙ АНТИБИОТИКИ, ДЛЯ КОСТНОЙ ПЛАСТИКИ**

Фомин А.С.<sup>1</sup>, Божкова С.А.<sup>2</sup>, Фадеева И.В.<sup>1</sup>, Рыжов А.П.<sup>1</sup>,  
Полякова Е.М.<sup>2</sup>, Баринов С.М.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва

<sup>2</sup>Российский НИИ травматологии и ортопедии имени Р.Р. Вредена  
Министерства здравоохранения РФ, Санкт-Петербург

Наиболее тяжелым осложнением эндопротезирования суставов является перипротезная инфекция и остеомиелит, которые при рецидивирующем течении требуют повторных операций, что неизбежно ведет к формированию дефектов костной ткани [1]. Эффективным способом подавления инфекционных осложнений считается система доставки лекарственных препаратов непосредственно в очаг, например, антибактериальных веществ в составе остеопластических материалов. Наиболее перспективным для этих целей представляется использование биорезорбируемых костных цементов на основе синтетических фосфатов кальция, аналогов минеральной составляющей костной ткани. Однако, коммерчески доступные брушитовые цементы (БЦ) на рынке РФ в настоящее время отсутствуют, что делает разработку указанных материалов актуальной задачей.

Для получения цемента использовали порошки  $\beta$ -ТКФ, полученного, как описано в [2] и монокальцийфосфат моногидрат (МКФМ) «хч», Aldrich. Для регулирования кислотности цемента использовали керамические гранулы КГА. Дополнительно, для увеличения прочности в состав цемента был введён цитрат аммония («хч», Fisher Biotech). Гранулы КГА с содержанием карбонатных групп 6 масс. % получали, как описано ранее [3]. В качестве затворяющей жидкости в БЦ использовали 8%-ный водный раствор лимонной кислоты.

Время схватывания разработанного цемента – 5-7 мин, что является удовлетворительным результатом для использования БЦ в остеопластике. Кислотность цемента составляет 6,8-7,2, что находится на уровне физиологических значений. Прочность при сжатии, измеренная через 3 суток после затворения цемента, составляет 18-20 МПа. Пористость достигает 35-40%, а размер пор варьирует в пределах от 10 нм до 100 мкм.

Введение в состав 5 масс% одного из антибиотиков: ванкомицина, цефуроксима или фосфомицина, непосредственно при смешивании компонентов цемента позволяет получить остеозамещающий материал с антимикробной активностью. В эксперименте *in vitro* вне зависимости от природы антибиотика получено значимое снижение бактериального роста референс-штамма *S. aureus* ATCC 25923 в среднем с  $7 \cdot 10^{10}$  до  $2,4 \cdot 10^5$ .

Полученные данные, свидетельствует о выходе антибиотиков из состава цемента в количестве, существенно превышающем минимальную подавляющую концентрацию в отношении тестируемых бактерий. Таким образом, разработанный цемент, перспективен для дальнейшего изучения возможности его применения в травматологии и ортопедии, в том числе при лечении инфекционных поражений костной ткани, и может быть тестирован в экспериментах *in vivo*.

### Литература

1. Божкова С.А., Новокшенова А.А., Конев В.А. Современные возможности локальной антибиотикотерапии перипротезной инфекции и остеомиелита (обзор литературы) // Травматология и ортопедия России. – 2015. – № 3 (77). – С. 92-107.
2. Фадеева И.В., Фомин А.С., Филиппов Я.Ю. и др.//Неорганические материалы. 2016. в печати
3. Комлев В.С., Фадеева И.В., Гурин А.Н., Ковалева Е.С., Смирнов В.В., Баринов С.М.// Неорганические материалы. 2009. Т.45, №3. С.373-378.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 15-08-06860

## МАКРОПОРИСТЫЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ

Тихонов А.А.<sup>1</sup>, Путляев В.И.<sup>1,2</sup>, Евдокимов П.В.<sup>1</sup>, Кукуева Е.В.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В.Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва

<sup>2</sup>МГУ им. М.В.Ломоносова, Химический факультет, Москва  
andytikhon94@gmail.com

Восстановление поврежденных костных тканей и лечение таких заболеваний являются достаточно перспективными направлениями в области современной медицины. До недавнего времени главной составляющей имплантов для замены и роста кости был гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (ГА) – основная неорганическая составляющая костной ткани. Основным его недостатком является низкая резорбируемость в среде организма. Поэтому в настоящее время исследуются альтернативные материалы для замены костной ткани, например, импланты на основе гомогенных смесей двух фаз: ПФК  $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$  (пирофосфат кальция)/ТКФ  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (трехкальциевый фосфат), ТКФ/ГА. Основными прекурсорами для создания таких смесей являются слоистые фосфаты кальция, в частности, ОКФ  $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (октакальциевый фосфат) и «интеркалированный» ОКФ, в котором гидрофосфат-ион замещен на остаток карбоновой кислоты. ОКФ стал объектом исследования из-за своей слоистой структуры, представляющей собой чередующиеся апатитоподобные и гидратированные слои. Из-за наличия мостиков  $[\text{Ca}-\text{HPO}_4-\text{Ca}]$  в гидратированном слое возможно проводить замещение гидрофосфат аниона на остатки карбоновых кислот. Проводя замещение гидрофосфат-иона на остаток карбоновой кислоты, мы увеличиваем соотношение Са к Р в полученном соединении, что позволяет получать смеси разных составов в результате термоллиза таких соединений. Варьирование состава бифазных смесей позволяет изменять свойства биокерамики на их основе, в частности скорость резорбции, т.е. растворения импланта в среде организма.

Целью нашей работы стало получение прекурсоров на основе продуктов термического разложения слоистых фосфатов кальция для создания бифазной биокерамики (ТКФ/ПФК, ТКФ/ГА) с варьируемым соотношением фаз. Основными задачами были поиск условий синтеза ОКФ и «интеркалированного» ОКФ, изучение процессов термоллиза для получения прекурсоров, морфологически и химически пригодных для изготовления композитной биокерамики, а также апробация различных методов получения макропористых керамик на основе продуктов низкотемпературного разложения (300-500°C).

В результате, нами были апробированы различные методики и условия синтеза «интеркалированного» ОКФ (с использованием

буферных растворов органических кислот); чистый продукт интеркалирования (ОКФ, с замещением сукцинат-аниона на гидрофосфат-анион с  $x \approx 1$ ) наблюдается при гидролизе  $\alpha$ -ТКФ в янтарном буферном растворе. Изучены процессы термического разложения ОКФ и сукцинат@ОКФ, по которым определены температурные границы образования бифазной керамики (ТКФ/ПФК – в случае ОКФ, ТКФ/ГА – в случае сукцинат@ОКФ). Исследования плотных керамик показывают, что спеченные порошки на основе «интеркалированного» ОКФ демонстрируют лучшее уплотнение и, соответственно, обладают меньшей пористостью. Найдено, что наиболее перспективным методом создания макропористой керамики является шликерное литьё, которое позволяет получать макропористые фосфатные керамические композиты с заданной архитектурой.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, гранты 15-03-09387, 16-53-00154.*

## **ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ПОРИСТОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ МЕТОДОМ АСМ**

Чадов К.Ю., Смирнова Н.Н.

*Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых,  
Владимир, qwq@mail.ru*

**Ключевые слова:** атомно-силовая микроскопия (АСМ), ультрафильтрационная мембрана, пористость.

Мембраны более 50 лет внедрены в современные производственные процессы. Для повышения ее производительности используют различные модификации. [1]

В качестве объекта исследования использовалась ультрафильтрационная мембрана на основе сульфонат содержащего ароматического полиамида на подложке из нетканого материала, модифицированная полидиметилдиаллиламмонийхлоридом. Данная мембрана имеет пористую структуру, относящуюся к системам вычитания (губчатые структуры) [2]. При помощи методов атомно-силовой микроскопии был исследован рельеф данной мембраны и структура в различных эксплуатационных условиях (в жидкостной и воздушных средах) [3]. Пористая структура мембраны оценивалась по ряду параметров: суммарный объем, общая пористость, средний и максимальный размер пор, и распределение пор по размерам.

После проведения исследования по испарению естественной среды хранения мембраны были установлены опорные точки для дальнейшего сканирования. В результате сканирования поверхности при помощи

АСМ, можно сделать вывод, что при переводе мембраны из водной среды в воздушную, при сравнительно непродолжительном высыхании, мембрана увеличивает задерживающую способность с сужением пор до 34% и увеличением удельной плотности пор на поверхности мембраны на 11%.

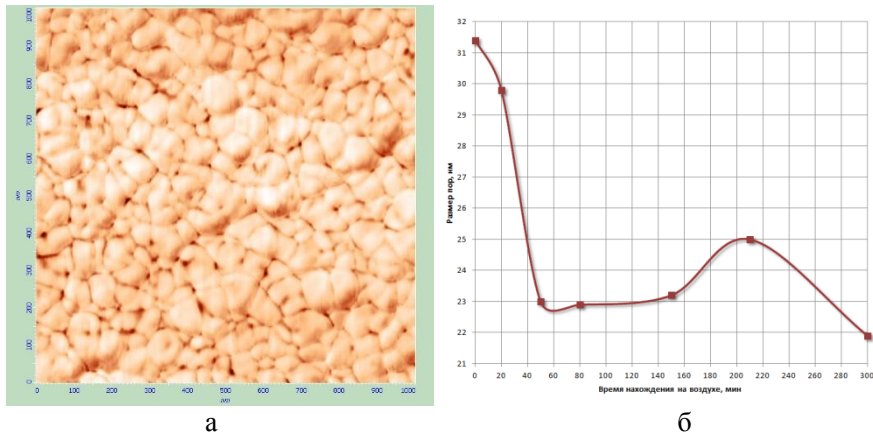


Рис.1. а) АСМ изображение модифицированной мембраны в дистиллированной воде: 2D-вид; б) график изменения диаметра пор.

1. Zeman, L.J. and Zydney, A.L., Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications. New York: Marcel Dekker, 1996. – 642(602) p.
2. Товбин Ю. К. Молекулярная теория адсорбции в пористых средах. М.: Физматлит, 2013. – 624(16) с.
3. Аракелян С.М., Кутровская С.В., и др. Использование методов фрактальной геометрии для анализа морфологических свойств и управления качеством получаемого информационного массива по результатам измерений наноразмерных объектов с использованием атомно-силового микроскопа. Нано- и микросистемная техника. 2011. № 4. С. 8-13.

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ АССОЦИАТЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Хуснуриялова А.Ф.<sup>1,2</sup>, Сухов А.В.<sup>1</sup>, Яхваров Д.Г.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Химический институт им. А.М. Бутлерова КФУ, Казань

<sup>2</sup>Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН,  
Казань  
*aliya15071993@mail.ru*

Развитие химической науки и промышленности протекает в нескольких приоритетных направлениях, одним из которых является разработка новых типов каталитических систем для получения практически значимых функциональных материалов и их производных. Такими материалами выступают полимеры и олигомеры, полученные на основе этилена и других непредельных соединений. Известные на настоящий момент катализаторы процессов полимеризации и олигомеризации этилена имеют ряд недостатков, которые связаны с низкой стабильностью и регенерацией, а также высокой токсичностью этих систем. Поэтому исследования, направленные на разработку новых высокоэффективных катализаторов для протекания ресурсосберегающих путей химических и нефтехимических процессов является актуальной задачей.

Данная работа направлена на разработку новых методов получения активных катализаторов процессов полимеризации и олигомеризации этилена на основе наноразмерных металлоорганических ассоциатов. Получение наночастиц является сложной задачей. Известно, что большинство методов получения наноразмерных частиц, особенно физические, энергоёмки и требуют наличия специального оборудования. Ограничения методов связаны с трудностями контроля химического состава конечного продукта, загрязнением наночастиц исходными реагентами. Следует отметить, что перспективным направлением является электрохимический способ, который позволяет селективно генерировать наночастицы. Мягкие условия процесса, одностадийность и циклическая регенерация, а также использование удобного и относительно недорогого вида энергии – электричества, являются несомненными преимуществами электрохимических методов, которые могут быть с успехом использованы для создания малоотходных технологических процессов.

**Целью настоящей работы** является получение металлоорганических каталитических систем на основе наноразмерных частиц 3d-металлов VIII группы (Fe, Co, Ni) путём электрохимического восстановления комплексов металлов, образованных азотосодержащим



лигандом 2,2'-бипиридилом, и исследование их каталитической активности в процессе полимеризации и олигомеризации этилена. Изучение процесса образования наночастиц и установления их размера проводится с помощью методов: циклическая вольтамперометрия, препаративный электролиз, электронный парамагнитный резонанс и малоугловое рентгеновское рассеяние.

*Работа выполнена при финансовой поддержке British Petroleum Exploration Operating Company Limited (грант № C40-15).*

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО АТОМНОГО СТРОЕНИЯ С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ГЛУБИНЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР: КОМПЛЕМЕНТАРНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И EXAFS- СПЕКТРОСКОПИИ**

Пономарев Д.А.<sup>1</sup>, Бабанов Ю.А.<sup>1</sup>, Девятериков Д.И.<sup>1</sup>, Саламатов Ю.А.<sup>1</sup>,  
Ромашев Л.Н.<sup>1</sup>, Устинов В.В.<sup>1</sup>, Васин В.В.<sup>2</sup>, Агеев А.Л.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики металлов имени М.Н. Михеева УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup>Институт математики и механики им. Н.Н.Красовского УрО РАН,  
Екатеринбург

Мультислоиные структуры - важный класс наноматериалов с уникальными магнитотранспортными свойствами, такими как гигантский магниторезистивный эффект, Кондо-подобное поведение электросопротивления. Интерфесные слои играют главную роль в определении свойств мультислоиных структур. Для изучения требуемых свойств мультислоиных структур необходимо знать атомную структуру слоев и интерфейсов с разрешением по глубине. Так как толщина интерфейсного слоя варьируется от долей нанометров до нескольких нанометров, необходимо использовать экспериментальные методики с разрешением по глубине порядка 1 нм или лучше.

Нами был предложен метод для исследования локальной атомной структуры с разрешением по глубине, который дает наиболее подробную информацию об атомном строении даже для систем [Fe/Cr] с перекрывающимися координационными сферами [1]. Рассматривается комбинация экспериментальных данных по рентгеновской рефлектометрии и по далекой тонкой структуре рентгеновских спектров поглощения (EXAFS) с угловым разрешением. Математическая процедура обработки экспериментальных данных состоит в решении обратных некорректных задач без использования моделей и включает три этапа: 1) нахождение по данным рентгеновской рефлектометрии

концентрационного профиля  $p_i(z)$  для  $i$  атома, входящего в состав образца; 2) из спектров EXAFS с угловым разрешением находится коэффициент поглощения  $\mu_i(z, E)$  как функция двух переменных - глубины  $z$  и энергии фотона  $E$ , этот этап является связующим между рефлектометрией и EXAFS спектроскопией; 3) парциальные парные корреляционные функции  $g_{ij}(z, r)$  определяются в результате решения системы интегральных уравнений для функций  $\mu_i(z, E)$  (например, для системы Fe/Cr  $i = \text{Fe, Cr}$ ). Результаты, полученные, например, на первом этапе -  $p_i(z)$ - передаются на второй этап как входные данные и т.д. Это единая математическая схема, которую нельзя прерывать. Допустим нельзя опустить второй этап. Проведены тестовые испытания кода программы, подтверждающие эффективность нового метода, на модельных примерах не только кластерно-слоистых, но и аperiодических мультислойных систем Fe/Cr. Достигнуто разрешение по глубине 1-2 Å. При получении структурных характеристик из экспериментальных данных используются наиболее совершенные методы решения обратных некорректных задач – метод регуляризации Тихонова при решении линейных интегральных уравнений и метод Левенберга-Маркварда (Levenberg-Marquardt algorithm) при решении нелинейных задач. Метод не имеет аналогов в мире.

*Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (№16-32-00676, №15-02-01674).*

[1] Ю.А. Бабанов, Ю.А. Саламатов, Д.И. Девятериков, В.В. Устинов, В.В. Васин, А.Л. Агеев. Авторское свидетельство на программу ЭВМ «Depth-resolved Local Atomic Structure (DLAS) / № 2016612796 от 10 марта 2016 года.

## **РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

Ольштрем А.А.<sup>1</sup>, Гусельникова О.А.<sup>2</sup>, Калачова Е.С.<sup>2</sup>

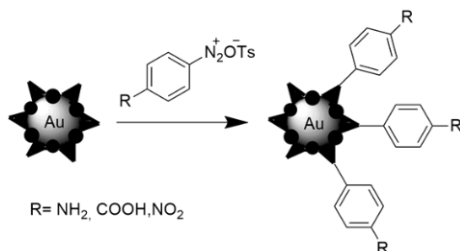
<sup>1</sup>Томский политехнический университет, Томск

<sup>2</sup>Университет химической технологии, Прага, Чешская Республика  
aaob@tpu.ru

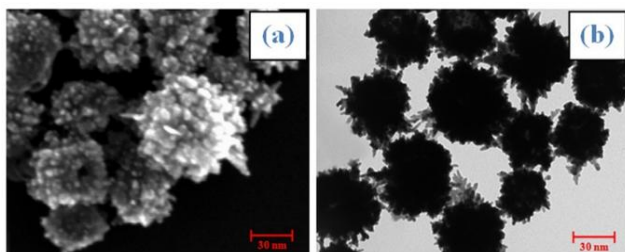
На сегодняшний день одной из ключевых проблем в области медицины является возрастающее количество полирезистентных к известным антибиотикам штаммам патогенных бактерий. Остро стоит вопрос о разработке эффективных антибактериальных средств. Вместе с тем, развитие нанотехнологий предоставляет возможность применения различных материалов в биомедицине. Особый интерес представляют наночастицы золота, обладающие антибактериальными свойствами,

малой токсичностью, отличающиеся простотой синтеза, а также проявляющие фототермический эффект. Кроме того, биологические, химические и физические свойства наночастиц золота напрямую зависят от их формы и размеров.

Нами был предложен синтез поверхностно-модифицированных наночастиц (НЧ) золота звездчатой формы с использованием арендиазоний тозилатов (АДТ).



Форму и размер полученных наночастиц оценивали с помощью SEM (a) и TEM (b) микроскопии, откуда можем наблюдать, что данный синтез действительно приводит к образованию наночастиц звездообразной формы, размер которых составляет 30-60 нм.



Строение органических функциональных групп, ковалентно привитых к НЧ золота было доказано методами Рамановской спектроскопии и SEM-EDS анализом.

Была оценена антибактериальная активность полученных немодифицированных и функционализированных НЧ с использованием грам-отрицательного (*E.coli*) и грам-положительного (*S.epidermis*) штаммов с и без действия инфракрасного облучения. Функционализация поверхности увеличивает антибактериальную активность НЧ, в особенности, данный эффект заметен для аминогруппы, в то время как с нитро группой практически не изменяется. Действие светового излучения значительно увеличивает противомикробную активность

функционализированных НЧ. Более эффективное уничтожение бактерий было достигнуто в случае с аминокислотой, по сравнению с необлученным образцом достигается почти полная дезактивация бактерий. Данная особенность объясняется взаимодействием зарядов между клеточной стенкой бактерий и функциональными группами.

На основе проведенных исследований полученный тип наночастиц с ковалентно привитыми органическими функциональными группами на поверхности имеет огромный потенциал для их применения в медицине.

### **АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КЕРАМИКИ С СУБМИКРОННОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

Губарева В.Е.<sup>1</sup>, Титов С.А.<sup>2</sup>, Михайлина Н.А.<sup>1</sup>, Подзорова Л.И.<sup>1</sup>,  
Пенькова О.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва*

<sup>2</sup>*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, Москва*  
*valeriagubareva@mail.ru*

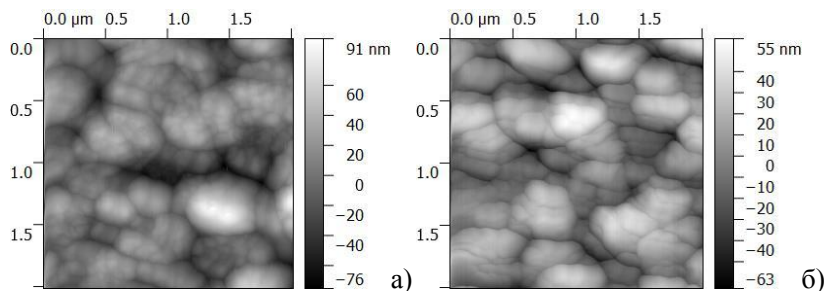
Керамика на основе диоксида циркония тетрагональной модификации ( $T - ZrO_2$ ) в последние годы находит широкое применение во многих отраслях промышленности. Получение высокопрочных, устойчивых к хрупкому разрушению керамик на основе  $T - ZrO_2$  подразумевает использование исходных порошков с высокой дисперсностью и структурной и фазовой однородностью материала. В связи с высокой структурочувствительностью механических параметров керамических материалов важным становится вопрос контроля размеров зерен керамик и установление причин возможной структурной неоднородности.

Целью работы стало исследование методом атомно-силовой микроскопии АСМ структуры поверхности образцов керамики на основе  $T - ZrO_2$ , отличающихся стабилизирующим компонентом и условиями обработки, установление связи между микроструктурой и свойствами керамики.

Исходные нанопорошки для керамических материалов были получены из прекурсоров, синтезированных золь-гель методом. Спекание заготовок осуществляли в воздушной среде при температуре 1550°C.

Поверхность образцов исследовали с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver P47. Использовался мягкий кантилевер с упругой постоянной 0.1 Н/м и радиусом закругления 10 нм. Для оценки геометрии рельефа поверхности образца использовалось сканирование в режиме топологии поверхности (Height), когда профиль рельефа

поверхности строится по изменению амплитуды колебаний кантилевера (зонда).



АСМ снимки поверхности образцов Y —TZP до ГТО (а) и после ГТО (б)

Анализ профилей сечения полученных АСМ-изображений позволил оценить размеры зерен в трех измерениях с точностью до нескольких нанометров. Посредством статистической обработки и анализа топографических АСМ-изображений с использованием программы отображения и анализа данных Gwyddion выявлены микроструктурные особенности керамик. Показана взаимосвязь структура-прочностные характеристики.

*Работа выполнена при поддержке программ фундаментальных исследований ОХНМ РАН.*

## ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ КОНЬЮГАТОВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С ОЛИГОНУКЛЕОТИДАМИ - ПЕРВЫЙ ЭТАП СОЗДАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ АССОЦИАТОВ

Епанчинцева А.В., Воробьев П.Е., Рябчикова Е.И., Пышный Д.В.,  
Пышная И.А.

*Институт химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН,*

*Новосибирск*

*annaepanch@niboch.nsc.ru*

Создание и изучение средств доставки терапевтических молекул является одной из актуальных проблем современной молекулярной медицины. Многослойные ассоциаты биомолекул с наночастицами золота (НЧЗ) - перспективное средство доставки терапевтических молекул в клетки благодаря инертности и нетоксичности НЧЗ. Такие ассоциаты конструируются методом последовательной сборки «слой-за-слоем» («layer-by-layer») [1], который является универсальным и эффективным подходом к модификации поверхностей и получению многослойных пленок с нужными

свойствами и типом субстрата. В ИХБФМ СО РАН проводится работа по получению ассоциатов, включающих в свой состав олигонуклеотиды, тиолсодержащие производные полиэтиленгликоля, полиэтиленглимин и другие молекулы [2]. Ключевой момент создания таких конструкций - нековалентное присоединение олигонуклеотидов к поверхности НЧЗ, в отличие от ковалентного обеспечивающее возможность их постепенного высвобождения из состава конъюгата. Первый этап создания конъюгатов - исследование особенностей нековалентного взаимодействия НЧЗ с олигонуклеотидами, выявление его закономерностей и разработка простого алгоритма получения нековалентных конъюгатов НЧЗ с олигонуклеотидами.

Описанные в литературе способы получения нековалентных конъюгатов предполагают длительную (до 72 ч) инкубацию реакционной смеси с постепенным добавлением соли до 0,1 - 0,3 М или короткую инкубацию (несколько минут) при низком pH (pH 3) с последующей нейтрализацией раствора. Предлагаемый нами способ получения нековалентных конъюгатов предполагает инкубацию в нейтральных условиях без добавления солей при повышенной температуре (56 °С) в течение 30 мин. Исследовано средство к золоту набора гомеолигонуклеотидов путем измерения константы связывания с НЧЗ и сделан вывод о высоком средстве олигоаденилатов и олиготимидилатов и пониженном средстве олигоцитидилатов.

Предложен метод экспресс-оценки средства олигонуклеотидов к НЧЗ путем проведения электрофоретического анализа конъюгатов в агарозном геле. Проанализирована устойчивость нековалентного покрытия поверхности НЧЗ олигонуклеотидами к вытеснению высокомолекулярными тиолами (HS-PEG-COOH), высоко- и низкомолекулярными цистеин-содержащими белками (альбумин человека и быка, глутатион), низкомолекулярными тиолами (тиогликолевая и меркаптоундекановая кислоты). Установлено, что только низкомолекулярные тиолсодержащие кислоты полностью вытесняют олигонуклеотиды с поверхности НЧЗ.

Закключение: нами разработан новый вариант алгоритма создания олигонуклеотидного слоя на поверхности НЧЗ; приведены количественные характеристики средства олигонуклеотидов к НЧЗ и показана высокая устойчивость и стабильность нековалентных конъюгатов НЧЗ с олигонуклеотидами, что делает возможным дальнейший синтез многослойных ассоциатов на основе НЧЗ.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского Научного Фонда (грант №16-15-10156).*

1. Elbakry A., Zaky A., Liebl R., et al. // Nano Lett., 9, 2059–2064 (2009).
2. Шашкова В.В., Епанчинцева А.В., Воробьев П.Е. и др. // Биоорг. химия, 42, № 6 (2016), принята в печать.

# АНАЛИЗ ДОМИНИРУЮЩИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И ФЕРРОМАГНЕТИКОВ ПО ЗНАЧЕНИЯМ КРИТЕРИЯ ПОДОБИЯ

Макаров В.Н., Каныгина О.Н., Гуньков В.В.

Оренбургский государственный университет, Оренбург

makarsvet13@gmail.com

Сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства материалов используются при создании инновационных нанотехнологий. Приоритетным направлением в данной области является изучение сходства и различия в свойствах сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. Данный анализ позволит лучше понять природу сегнетоэлектричества и ферромагнетизма, разработать новый метод их идентификации, а также поможет при изучении мультиферроиков.

Ранее [1] нами была предложена методика идентификации сегнетоэлектрических и ферромагнитных материалов на основе теории подобия. Анализ сегнетоэлектрических и ферромагнитных свойств материалов проводится на основе их фазового состава и базовых сегнетоэлектрика и ферромагнетика.

Относительно базовых сегнетоэлектрика и ферромагнетика будут анализироваться материалы с неизвестными сегнетоэлектрическими и ферромагнитными свойствами. Для этого рассчитывается математический критерий подобия  $K_{me}$ , который представляет собой отношение обменного взаимодействия к кулоновскому.

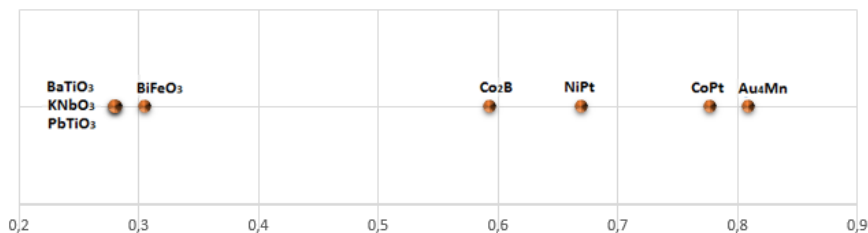


Рис. 1. Расположение значений критериев подобия на числовой оси.

Сегнетоэлектрики: KNbO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub>, BiFeO<sub>3</sub>.

Ферромагнетики: CoPt, NiPt, Co<sub>2</sub>B.

Ранее [2] авторами были рассчитаны значения критериев подобия для сегнетоэлектриков и ферромагнетиков с тетрагональной сингонией; в качестве базового сегнетоэлектрика был взят титанат бария (BaTiO<sub>3</sub>), а в качестве базового ферромагнетика интерметаллид золота-марганец

(Au<sub>4</sub>Mn). На рисунке 1 изображено расположение значений критериев подобия для ферромагнетиков и сегнетоэлектриков на числовой оси.

В дальнейшем авторами предполагается описать данную методику идентификации ферромагнитных и сегнетоэлектрических свойств кристаллов, используя теорию вторичной структуры кристалла [3].

#### **Список литературы**

1. Макаров, В.Н. К вопросу о расчете критерия подобия Кме ферромагнитных и сегнетоэлектрических свойств кристаллов/ В.Н. Макаров// Вестник Кыргызско-Российского Славянского университета. Том 16. Номер 1. – Бишкек: Кыргызско-Российский Славянский университет, 2016. С. 63 – 65.
2. Макаров, В.Н. Идентификация ферромагнитных и сегнетоэлектрических свойств материалов на основе теории подобия/ Дипломный проект. Оренбургский государственный университет, 2016.
3. Веснин Ю.И. Вторичная структура и свойства кристаллов. // Изд-во СО РАН: Новосибирск, 1997.

### **О ВОЗДЕЙСТВИИ СФОКУСИРОВАННОГО СИНЕГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КАПЛИ РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ**

Макаров П.Г.

*Московский энергетический институт, Москва  
sketch1990@gmail.com*

Данная работа посвящена исследованию динамики изменения контактной линии каплей жидкости под воздействием лазерного излучения. Для этого были рассмотрены механизмы воздействия сфокусированного синего лазерного луча длиной волны 450 нм на капли различных растворов на основе воды и глицерина. Важным моментом является наличие дополнительных компонент в составе растворов: поваренной соли, свинцовых микросфер, наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Для сравнения приведены результаты для таких бытовых жидкостей, как кофе, чай.

Как показали опыты, при воздействии лазерного луча на капли некоторых жидкостей, в частности коллоидного раствора наночастиц оксида железа, контактная линия их смещается наружу в сторону увеличения площади основания капли (рис. 1), ведя за собой перенос значительной доли объема жидкости.

В рамках работы был разработан метод, с помощью которого можно исследовать движение контактной линии. Была разработана лабораторная установка, позволяющая производить нагрев капель



различных жидкостей пучком лазерного луча. В ней реализована возможность управления ориентированностью луча (параллельно поверхности подложки или перпендикулярно к ней), а также возможность регулирования угла наклона предметного стола для исследования перемещения жидкости против действия силы тяжести.

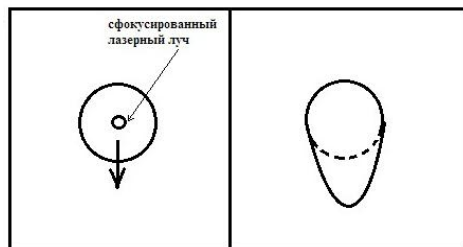


Рис. 5. Принципиальная схема перемещения контактной линии. Стрелкой показано направление движения лазерного пучка.

В качестве подложек были выбраны предметные стекла толщиной 0,7 мм. С помощью просвечивающего микроскопа были получены снимки следов капель, оставшихся вследствие движения наножидкости. Благодаря этому производилась количественная оценка воздействия лазера на жидкость путем измерения максимального расстояния, на которое смещалась контактная линия.

Для непрозрачных в оптическом диапазоне жидкостей в точке попадания лазерного луча наблюдался значительный нагрев участка капли, эффект от которого доходил вплоть до фонтанирования вследствие закипания. Помимо исследования движения капель, в работе изучены процессы фонтанирования капель  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и капель той же жидкости с добавлением свинцовых микросфер.

### АСИММЕТРИЯ ПРОПУСКАНИЯ И ОПТИЧЕСКИЙ ДИОД

Калмыков А.С.<sup>1,2</sup>, Мелентьев П.Н.<sup>1</sup>, Афанасьев А.Е.<sup>1</sup>, Балыкин В.И.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт спектроскопии РАН, Троицк

<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный  
kalmykov\_100@mail.ru

Оптический диод – важный элемент в построении лазерных систем и систем оптической передачи информации. В данной работе экспериментально реализован оптический элемент (Рис. 1), состоящий из фотонного кристалла и металлической пленки с нанотверстиями [1], и обладающий асимметрией пропускания более чем 30000 раз (Рис. 2).

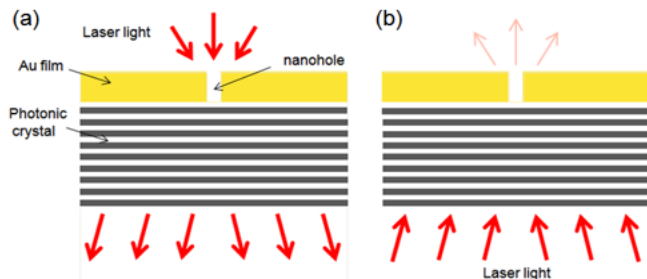


Рис. 1. Схематическое изображение образца: (а) прямое пропускание света, (б) обратное пропускание.

Асимметрия пропускания в предложенном устройстве достигается за счет невозможности обращения волнового фронта излучения, прошедшего через наноотверстие [2], а также за счет эффекта просветления фотонного кристалла (при больших углах падения происходит значительное увеличение коэффициента пропускания оптического фильтра).

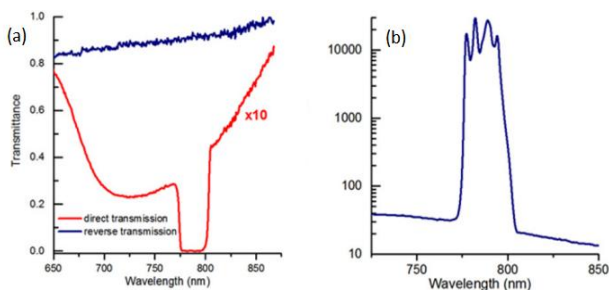


Рис. 2 – (а) Измеренное спектральное пропускание образца в прямом и обратном направлении, (б) отношение спектральных пропусканий в прямом и обратном направлениях.

Полученный контраст оптического диода значительно превышает найденные ранее значения в наносистемах на основе магнитооптических эффектов, а также в оптических системах, в которых была продемонстрирована асимметрия пропускания.

#### Список литературы:

- [1] В.В. Климов, И.В. Терешин, А.С. Шалин, П.Н. Мелентьев, А.А. Кузин, А.Е. Афанасьев, В.И. Балыкин. Phys. Rev. A, 92, 063842 (2015).
- [2] Н. Bethe, "Theory of diffraction by small holes", Phys. Rev. 66, 163 (1944).

## НАКЛОННЫЙ ПЛАЗМОННЫЙ ИНТЕРФЕРОМЕТР

Гритченко А.С.<sup>1,2</sup>, Мелентьев П.Н.<sup>1</sup>, Калмыков А.С.<sup>1,2</sup>, Кузин А.А.<sup>1,2</sup>,  
Балыкин В.И.<sup>1</sup><sup>1</sup>Институт спектроскопии РАН, Троицк<sup>2</sup>Московский физико-технический институт, Долгопрудный  
gritchenkoant@gmail.com

Измерение длительности ультракоротких лазерных импульсов в фокальной плоскости микроскопа является важной задачей в научных исследованиях и практических приложениях. Такие измерения необходимы в связи с различием длительности импульса на выходной апертуре лазера и на исследуемом образце [1].

В данной работе нами был предложен способ измерения фемтосекундных лазерных импульсов в фокальной плоскости микроскопа при помощи наклонного плазмонного интерферометра. Устройство представляет собой микро/наноструктуру, состоящую из щели и канавки, расположенных под углом на пленке Au(111). Работа устройства основана на конечном времени жизни плазмонов, распространяющихся по его поверхности. Помимо измерения длительности лазерных импульсов, геометрия устройства позволяет измерить оптические константы золотых наноплёнок.

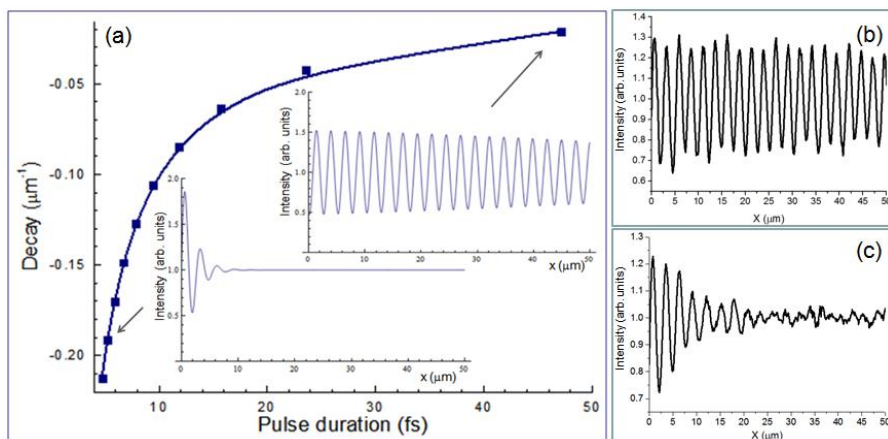


Рис.1 Сравнение результатов моделирования и эксперимента: а) моделирование интерференционной картины при длительностях импульса 5 фс и 50 фс, зависимость затухания интерференционной картины от длительности импульса, б) картина интерференции при возбуждении плазмонов излучением длительностью 50 фс, в) картина интерференции при возбуждении плазмонов излучением длительностью 5 фс [2].

В материалах доклада представлены результаты компьютерного моделирования интерференционной картины плазмонных волн и результаты экспериментов по наблюдению интерференции, а также результаты экспериментальных измерений. Показано сравнение экспериментальных картин интерференции и результатов их моделирования, а также возможность определения длительности ультра – короткого лазерного импульса из картины интерференции (Рис.1).

[1] L.Sarger and J. Oberl\_e, in Femtosecond laser pulses, C. Rulliere, eds. (Springer, 2005), p204.

[2] P.N. Melentiev, A.A. Kuzin, A.S. Gritchenko, A.S. Kalmykov, V.I. Balykin. Femtosecond Plasmon Interferometer. Optics Communications, DOI: 10.1016/j.optcom.2016.07.061 (2016).

## **ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ГАЗОПОГЛОЩАЮЩИХ ПЛЕНОК ПРИ КОРПУСИРОВАНИИ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

Боев Л.Р., Бойко А.Н.

*Московский институт электронной техники, Зеленоград  
leo.boev@mail.ru*

При изготовлении микроэлектромеханических датчиков и систем актуальна проблема создания и поддержания вакуума в корпусированных устройствах. Выделение газообразных летучих компонентов во внутреннюю среду может отрицательно влиять на эксплуатационные характеристики датчиков. Использование нераспыляемых газопоглощающих покрытий позволяет удалять остаточные газы в корпусе и поддерживать вакуум [1].

Газопоглотители – материалы с высокой реакционной способностью по отношению к ряду газов, кроме инертных. Наноструктурирование увеличивает способность взаимодействия материалов с газами, что может быть целенаправленно использовано при создании газопоглотителей [2]. Газопоглотители традиционно делятся на распыляемые и нераспыляемые. Первые используются в ламповых устройствах, часто изготавливаются с использованием бария. Распыляемые газопоглотители связывают газы в результате химических взаимодействий как при испарении газопоглотителя, так и после осаждения на стенках прибора. Нераспыляемые газопоглотители при подготовке к эксплуатации не распыляются, в электровакуумных приборах их используют в виде пленок или в виде массивных конструкционных компонентов. В данной работе представлены

результаты разработки алгоритма герметизации с применением нераспыляемых газопоглотителей на основе системы TiV. Газопоглотители на основе TiV имеют температуру активирования около 300 °С, применение магнетронного распыления позволяет наносить их на стенки конструктивных элементов микромеханических приборов. Применение способов наноструктурирования позволяет управлять сорбционными характеристиками материалов.

В настоящей работе был разработан алгоритм технологического процесса герметизации микросистем с применением газопоглотителей, включающий: нанесение пленки TiV на компоненты корпуса, сборку компонентов микросистем, активирование газопоглотителя и герметизацию. Процесс активирования газопоглощающей пленки оптимально совмещать с герметизацией корпуса, происходит одновременный нагрев компонентов корпуса до 250-300 °С и активирование газопоглотителя. Для соединения компонентов микросистем использован стеклоприпой, герметизация проводилась в метало-стеклянных корпусах. Проведена апробация отдельных технологических процессов, полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования наноструктурированных газопоглощающих покрытий в технологии микросистемной техники.

#### **Список использованных источников**

1. Ramesham R., Kullberg R.C. Review of vacuum packaging and maintenance of MEMS and the use of getters therein //J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS 8(3), 031307 (2009). doi:10.1117/1.3158064
2. Holtz R. R.L., Provenzano V., Imam M.A. Overview of Nanophase Metals and Alloys for Gas Sensors, Getters, and Hydrogen Storage // Nanostructured Materials. 1996. V. 7. P. 59–264.

### **ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПОРОШКА $Y_2O_3$ И НАНОДИСПЕРСНОГО $AlN$ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ИЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ МАРКИ “ТЧ-1”**

Сивков А.А., Ивашутенко А.С., Шаненков И.И., Гуков М.И.

*Томский политехнический университет, Томск*

*1q1@t-sk.ru*

В силовой и микроэлектронике актуальной задачей является увеличение эффективности способа рассеяния тепла. Наиболее распространены теплоотводящие нитридалюминиевые керамические подложки, обладающие высокими значениями теплопроводности и диэлектрической константы, и при этом они абсолютно не токсичны в сравнении с подложками на основе оксида бериллия.

Известно, что для синтеза высокоплотной нитридалюминиевой керамики используют различные модифицирующие добавки (например, добавки  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ). Кроме того, известно, что даже незначительная добавка нанопорошка ( $<5\%$  масс.) может значительно улучшать свойства объемных керамических материалов. Существуют различные способы получения нанопорошков: термолиз, золь-гель метод, электрохимический метод, плазмохимические методы. Известно, что последние из них обладают следующими преимуществами: высокая скорость протекания реакции, низкие энергозатраты, высокие достигаемые энергетические параметры в процессе синтеза и высокая скорость охлаждения. Одним из таких является метод плазмодинамического синтеза на основе коаксиального магнитоплазменного ускорителя (КМПУ) [1], разработанного в НИ ТПУ.

Для оценки совместного влияния нанодобавки  $\text{AlN}$  и микронной добавки  $\text{Y}_2\text{O}_3$  на конечные свойства синтезируемой керамики были получены опытные образцы на основе промышленного порошка  $\text{AlN}$  ТЧ-1 и того же порошка, но с пятипроцентными добавками плазмодинамического нитрида алюминия и коммерческого оксида иттрия, методом искрового плазменного спекания на установке SPS-10-4.

Оценка теплопроводности  $\lambda$  и удельной теплоемкости  $C_p$  керамических образцов была произведена методом лазерной вспышки с помощью лазерного анализатора Discovery Laser Flash (DLF-1), а относительной плотности  $\rho_{\text{отн}}$  методом Архимеда. Далее была построена сравнительная диаграмма керамических образцов (рисунок 1).

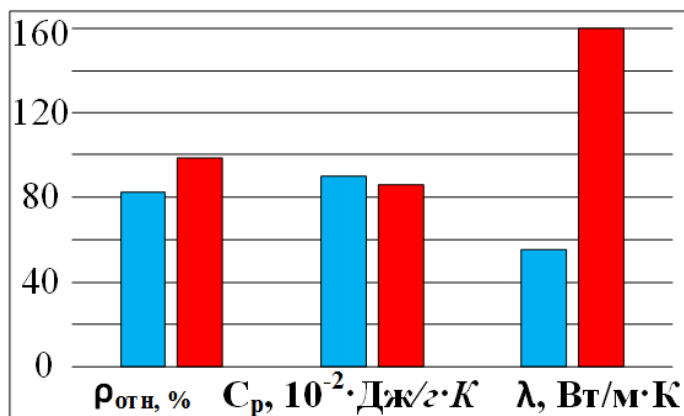


Рис.1. Сравнительная диаграмма керамики ТЧ-1 – 100% и ТЧ-1 – 90% +  $\text{AlN}_{\text{нано}}$  +  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, введение в состав нанодисперсного  $\text{AlN}$ , полученного плазмодинамическим способом, в количестве 5 масс. % совместно с микронным порошком  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в таком же количестве приводит к увеличению значения теплопроводности от 55,24 до 160,15 Вт/м·К, относительной плотности от 82,5 до 98,5 % и снижению значения удельной теплоемкости на 5 % конечного керамического образца.

#### Литература:

1. Пат. 137443 РФ. МПК7 H05H 11/00. Коаксиальный магнитоплазменный ускоритель / А.А Сивков, А.С. Сайгаш, Ю.Л. Колганова. Заявлено 24.09.2013; Опубл. 10.02.2014, Бюл. № 4. – бс.

### ПОЛУЧЕНИЕ И АКТИВНОСТЬ ГЕЛЬ- $\text{TiO}_2$ С ДОБАВКАМИ Au, Cu, УНТ В ФОТОДЕГРАДАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ

Заев Д.А., Трофимов Н.С., Троян Д.В., Чехлова Т.К., Михаленко И.И.

*Российский университет дружбы народов, Москва*

*FyodorovD1994@yandex.ru, trofimov\_ns@mail.ru, imikhlenko\_ii@pfur.ru*

Благодаря активности  $\text{TiO}_2$  в ультрафиолетовой части солнечного света, высокой химической стабильности и низкой стоимости, он рассматривается как основной материал для фотокатализаторов. Исследованию фотокаталитических свойств диоксида титана с легирующими добавками различного назначения посвящено много работ, число которых продолжает увеличиваться. Эффективность  $\text{TiO}_2$  фотокатализатора может быть повышена и введением благородных металлов, и, в первую очередь, золота. Оно влияет на протекание основной стадии фотокатализа – поглощение кванта света и появление электрон-дырочных пар, а также на адсорбцию и реакционную способность превращаемого вещества на центрах, в составе которых присутствует золото в форме ионов или наночастиц (НЧ).

Ранее была проведена серия работ [1], посвященных каталитическим свойствам анатаза с нанесенными пропиткой Ag, Cu и Au в реакциях окисления (дегидрирования) и дегидратации этанола, которые показали влияние на активность и селективность вводимых добавок без и с облучением  $\text{TiO}_2$ . Гель технология позволяет получить высокодисперсный оксид [2,3,4] в виде порошка и тонкого слоя для широкого спектра применения (сенсоры, фотокатализаторы и др.). В данной работе был выполнен гель-синтез (тетрабутоксид титана, триэтиленгликоль, бутанол) и приготовлены образцы  $\text{TiO}_2$  в виде плёнок на стекле и порошков, в которые вводились модификаторы – углеродные нанотрубки УНТ, Au, Cu и AuCu. Способы введения Au варьировались.

Образцы подвергались разным термообработкам и тестировались на фотокаталитическую активность в разложении анионного и катионного красителя Кр (метилоранж, метиленовой синий) с УФ облучением длительностью до 10 минут. Фотодеградацию Кр определяли по уменьшению поглощения раствора Кр с пленкой или порошком  $\text{TiO}_2$ . Характеристики объектов были получены методами микроскопии, гранулометрии АСМ+КР, ИКС, рентгенофлуоресцентной спектроскопии и плазмонного резонанса НЧ золота. Установлено, что добавки не оказали существенного влияния на фотоактивность плёнок, однако у плёнок с УНТ отмечена лучшая адгезия – меньшая отслаиваемость от подложки после фотокатализа в водной среде. Установлено, что с ростом количества золота в порошке  $\text{TiO}_2$  увеличивается кислотность поверхности  $\text{TiO}_2$  (титрование пиридином). Значение скорости фоторазложения Кр у образца  $\text{Au}_{100}$  было в 16 раз больше по сравнению с гомогенным разложением метилоранжа при УФ облучении и с  $\text{TiO}_2$  без Au. Из биметаллических систем высокие скорости имеют составы  $\text{Au}_{50}\text{Cu}_{50}$  и  $\text{Au}_{25}\text{Cu}_{75}$ . Таким образом, модельное тестирование фотоактивности показало, что способ введения и форма  $\text{TiO}_2$  оказывают существенное влияние на эффект УФ активации фотодеградации Кр. AuCu не уступают по промотирующему действию Au.

### Литература

1. Trofimov N.S., Troyan D.V., Chechlova T.K., Mikhaleenko I.I. The effect of UV treatment on the properties of  $\text{TiO}_2$  with gold additives. *Sviridov Readings*.–2015, 47-48.
2. Май До Тхюи, Михаленко И.И. Журнал Физикохимия поверхности и защита материалов.– 2015, №6.
3. Май До Тхюи, Пылинина А.И., Михаленко И.И. Журнал физической химии.– 2015, Т. 89, № 7. - С. 1058-1061.
4. Zaev D.A., Saleh Mohammed Mokbel, Trofimov N.S., Mikhaleenko I.I. «Electro and Photo Degradation of Chlorophenols and Dyes in aqueous solutions with  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  thin films of Ti foil» European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences 11 th International scientific conference, Vienna, Austria 2016, с. 77-80.



## МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

### ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАКОРОТКОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ (0, 9) В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Авдеев Д.В., Тучин А.В., Битюцкая Л.А.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*  
*a.tuchin@bk.ru*

Ультракоткие углеродные нанотрубки (ук-ОУНТ) длиной менее 10 нм занимают промежуточное положение между фуллеренами и нанотрубками, что определяет чувствительность их электронной структуры к длине и внешнему воздействию, такому как внешнее электрическое поле [1, 2]. Возможность полевого управления энергетическим спектром определяет перспективы применения ук-ОУНТ для разработки элементной базы наноэлектроники. Однако перестройка электронной структуры ультракотких нанотрубок во внешнем электрическом поле остается малоизученной. Целью работы является исследование зависимостей фундаментальных параметров (потенциала ионизации  $IP$ , сродства к электрону  $EA$ , работы выхода электронов  $W$  и зазора между граничными орбиталями  $E_{LH}$ ) закрытой ук-ОУНТ (0, 9) от длины и напряженности электрического поля.

Объектами исследования являются ук-ОУНТ (0, 9) симметрией  $D_{3h}$ ,  $D_{3h}/D_{3d}$  длиной 0.7–2.6 нм [3]. Интервал напряженностей внешнего электрического поля  $E = 0\text{--}0.5$  В/Å. Метод исследования – DFT (Теория функционала плотности) в приближении локальной спиновой плотности LSDA, базис 3-21\*G. Расчеты были выполнены с использованием программного комплекса Gaussian09. Процесс оптимизации геометрии выполнялся для всех нанотрубок.

Во всем исследуемом интервале длин ук-ОУНТ  $D_{3h}$  и  $D_{3d}$  симметрии стабильнее ук-ОУНТ  $D_3$  симметрии. Установлено, что с увеличением длины зазор  $E_{LH}$  монотонно уменьшается с 1.58 эВ до 0.59 эВ (симметрия  $D_{3h}/D_{3d}$ ) и с 0.81 эВ до 0.29 эВ (симметрия  $D_3$ ). Зависимости  $IP$ ,  $EA$  и  $W$  от длины монотонно убывающие. Значения находятся в интервале  $IP=6.49\text{--}7.30$  эВ,  $EA=4.67\text{--}4.97$  эВ,  $W=2.65\text{--}2.84$  эВ для ук-ОУНТ  $D_{3h}/D_{3d}$  симметрии и  $IP=6.37\text{--}7.29$  эВ,  $EA=4.69\text{--}5.37$  эВ,  $W=3.02\text{--}3.44$  эВ для ук-ОУНТ  $D_3$  симметрии.

Во внешнем электрическом поле ук-ОУНТ поляризуется. С увеличением напряженности поля, направленного параллельно оси нанотрубки, значения дипольного момента ук-ОУНТ длиной 2.7 нм

изменяются от 0 до 170 Дебай, величина эффективного заряда находится в интервале от 0.03 до 0.065 е. В сильном электрическом поле, напряженностью более 0.01 В/Å происходит расщепление вырожденных энергетических уровней, вследствие квадратичного эффекта Штарка. Величина смещения вниз энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) ук-ОУНТ  $D_3$  и  $D_{3h}/D_{3d}$  симметрии составляет 0.1 и 0.2 эВ, 0.5 и 0.7 эВ в электрическом поле напряженностью 0.2, 0.5 В/Å соответственно. Полевое смещение вверх энергии высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на порядок меньше и независимо от типа симметрии не превышает 0.02 эВ. Величина полевого встречного смещения граничных орбиталей увеличивается с ростом длины нанотрубки и определяет уменьшение зазора между граничными орбиталями в электрическом поле. Величина зазора между граничными орбиталями при напряженности  $E = 0.5$  В/Å изменяется от 0.32 до 0 эВ ( $D_3$  симметрия) и от 0.7 до 0.01 эВ ( $D_{3h}/D_{3d}$  симметрия). Т.о., в сильном электрическом поле происходит индуцированный переход полупроводник–металл, что может использоваться для создания электронных ключей, бесконтактных датчиков напряженностей электрического поля.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект № 16-32-00926 мол\_a*

4. J.R.Sanchez-Valencia et al.// Nature Comm. 2014. Vol. 512. P. 61.
5. Liu L., et al. // Nature Comm. 2013. Vol. 4. P.3989.
6. Тучин А.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2016. Т. 18, № 1. С. 142.

## АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ЧИСТЫМИ И ДОПИРОВАННЫМИ ЛИТИЕМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: АВ ИНИЦИО МОДЕЛИРОВАНИЕ

Аникина Е.В.

*Южно-Уральский государственный университет, Челябинск  
anikate@inbox.ru*

Углеродные нанотрубки (УНТ) благодаря низкой плотности и пористости рассматривают как один из самых перспективных сорбентов водорода, который является эффективным материалом для хранения и транспортировки энергии. Однако, несмотря на высокую удельную поверхность, чистые УНТ способны адсорбировать только до одного массового процента водорода при комнатной температуре, что объясняется слишком слабой связью молекул газа с трубкой. Решением

данной проблемы может служить легирование углеродных нанотрубок атомами металла с целью создания более активных центров адсорбции. Одним из перспективных претендентов на эту роль является литий, обладающий высоким порогом нуклеации. Сорбционные комплексы УНТ@Li в настоящее время изучены довольно подробно теоретически и экспериментально в связи с поиском материалов для анодов литий-ионных батарей. Гораздо меньше известно о взаимодействии этих комплексов с водородом. На данном этапе исследований целесообразно изучение этого вопроса методами первопринципного моделирования, базирующимися на теории функционала электронной плотности (DFT).

Для оценки влияния на адсорбцию водорода таких факторов, как кривизна поверхности и присутствие атомов примеси, рассматривалась адсорбция молекул  $H_2$  на внутренней и внешней поверхностях чистых и легированных литием УНТ разного радиуса. Численные эксперименты проводились в пакете SIESTA в двух приближениях для обменно-корреляционного потенциала: GGA и LDA. Путем подбора параметров моделирования (размер и форма базисного набора, разбиение сетки интегрирования, количество k-точек) была достигнута точность определения энергии около 5 мэВ.

Моделирование адсорбции водорода на поверхности чистых нанотрубок показало, что знак кривизны поверхности УНТ значительно влияет на энергию адсорбции (при внутренней адсорбции  $E_{ads}$  в 2-5 раз больше, чем при внешней, и чем больше кривизна поверхности, тем больше это различие). При внешней адсорбции радиус нанотрубки играет небольшую роль ( $E_{ads}$  незначительно растет или остается практически неизменной), а при внутренней сорбции наблюдается более резкое изменение (с ростом радиуса энергии адсорбции уменьшаются). В итоге только при внутренней адсорбции молекулы водорода в УНТ (5,5) энергии  $E_{ads}$  попадают в диапазон 300-400 мэВ/(молекулу  $H_2$ ), обеспечивающий эффективность циклов сорбции/десорбции газа, да и то только при малых массовых долях  $H_2$  – до 1,6 %.

Легирование литием позволяет увеличить энергию адсорбции молекулы водорода на 30-100 мэВ, при этом наименьшее влияние оказывается на сорбцию на внутренней поверхности, особенно для трубок малого радиуса ( $E_{ads}$  комплекса УНТ@Li увеличивается на ~10% по сравнению с чистой УНТ(5,5), для нанотрубки (9,9) этот показатель достигает уже 30%). Энергия внешней адсорбции водорода после добавления лития хотя и возрастает в 2-3 раза, однако остается недостаточной ввиду малых значений  $E_{ads}$  на чистых УНТ. Зависимость от радиуса кривизны поверхности более заметна в случае внутренней адсорбции: при переходе от трубки (5,5) с малым радиусом к УНТ(9,9),

имеющей радиус в 1,8 раз больше, энергия уменьшается в 1,5 раза. При адсорбции на внешней поверхности энергия  $E_{\text{ads}}$  растет, но незначительно.

Таким образом, легирование углеродных нанотрубок литием позволяет увеличить энергии адсорбции молекул водорода в несколько раз по сравнению с чистыми УНТ, однако требуемый интервал 300-400 мэВ может быть достигнут только при внутренней адсорбции на достаточно тонких трубках ((5,5) и, возможно, (7,7)).

*Ab initio* расчеты выполнены на суперкомпьютере «Торнадо ЮУрГУ».

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНЗАВИСИМОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОДНОСТЕННЫХ УЛЬТРАКОРОТКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (0, 9) В СТАЦИОНАРНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ**

Глушков Г.И., Лямичев А.В., Тучин А.В.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*  
*green5708@yandex.ru*

Спиновые процессы в низкоразмерных системах и размерно-зависимая перестройка электронной структуры привлекают все большее внимание теоретиков и экспериментаторов[1–3]. Обнаруженная теоретически спиновая некомпенсированность в одностенных углеродных нанотрубках(ОУНТ), графеновых нанолентах указывают на возможность применения углеродных наноматериалов в спинтронике[4]. Bullard et.al [4] показали возможность создания логических спиновых вентилях на основе графеновых нанохлопьев, однако существуют нерешенные технологические проблемы при синтезе указанных структур, в то время как ОУНТ обладают высокой стабильностью, развиты методы синтеза с узким распределением по длине и хиральности.

Высокая поляризуемость, определяет чувствительность электронной структуры ОУНТ к внешнему электрическому полю, вследствие эффекта Штарка, что является предпосылкой к управлению спиновым транспортом внешним электрическим полем.

Цель работы – исследование размернозависимой и полевой перестройки электронной структуры зигзагообразных ук-ОУНТ (0, 9)  $D_{3h}/D_{3d}$  и  $D_3$  симметрий в спинсинглетном и спинтриплетном состояниях.

Численное моделирование электронной структуры ОУНТ (0, 9) в интервале длин 0.7–3 нм проводилось теорией функционала

электронной плотности (DFT) в программном комплексе для решения квантово-химических задач Gaussian09. Проведены расчеты энергетического зазора между граничными орбиталями и спиновой поляризации.

В исследованном интервале длин в синглетном состоянии зазор  $E_{\text{ЛН}}$  ук-ОУНТ (0, 9) независимо от типа симметрии монотонно уменьшается с 1.83 до 0.59 эВ. Приведенная энергия связи ук-ОУНТ (0, 9) составляет 8.57–8.71 эВ/атом.

Величина смещения вниз энергии низшей свободной молекулярной орбитали ук-ОУНТ (0, 9) составляет 0.2 эВ и 0.7 эВ в электрическом поле напряженностью 0.2 и 0.5 В/Å. При напряженности поля  $E=0.5$  В/Å величина модуляции зазора между граничными орбиталями составляет до 0.57 эВ. Переход в триплетное состояние определяет уменьшение зазора между граничными орбиталями  $E_{\text{ЛН}}$  на 0.5–0.1 эВ. Обнаружена чувствительность смещения Штарка граничных орбиталей триплетного состояния ук-ОУНТ (0, 9) к ориентации спинов, приводящая к разности проводимости спиновых каналов. Установлена монотонная убывающая зависимость спиновой поляризации с 5.9% до 1.3% при дискретном наращивании остова ук-ОУНТ (0, 9), наблюдается уменьшение спиновой поляризации электронов со спином «вверх» и увеличение для электронов со спином «вниз». При напряженности поля  $E=0.5$  В/Å достигнуто двукратное увеличение спиновой поляризации электронов со спином «вниз» с максимумом 13.7%, происходит инверсия поляризации основного канала. Возможность управления спиновой поляризацией внешним электрическим полем определяет перспективность применения ОУНТ в качестве функционального материала спинтронных устройств для быстродействующих информационных систем

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект №16-32-00926 мол\_а “Спиновая поляризация электронов в чистых и легированных ультракоротких углеродных нанотрубках в стационарном электрическом поле”*

1. Bhaattacharya S, Akande A and Sanvito S. Chemical Communications, 50,6626(2014)
2. Awschalom D D, Flatte M E Nature Communications, 3,153(2007)
3. Wu J, and Hagelberg F. Physical Review B, 81,155407(2010)
4. Bullard Z, Girao E, Owens J, Shelton W, Meunier V. Nature, 5,7634(2015)

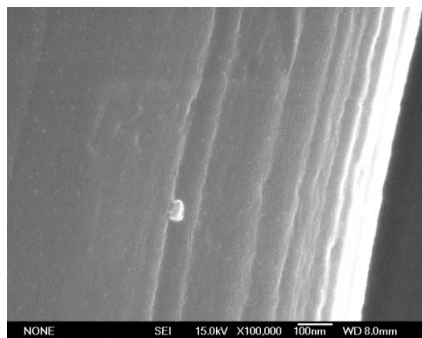
## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН

Астахов М.В., Казенас Е.Е., Калашник А.Т., Климонт А.А., Лепкова Т.Л.,  
Стаханова С.В.

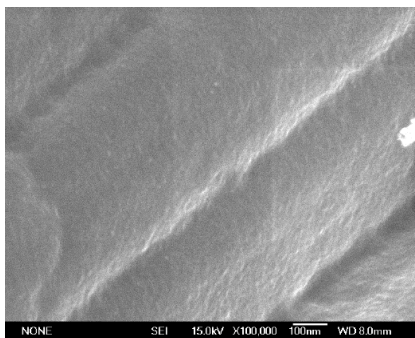
НИТУ «МИСус», Москва  
nklimont@gmail.com

Наноструктурные углеродные материалы благодаря своим уникальным свойствам находят широкое применение при создании электрохимических суперконденсаторов (СК). Ключевые моменты, которые диктуют выбор углеродных материалов (УМ) в качестве электродов для СК, являются следующие: развитая площадь поверхности, геометрия пор и их распределение по размерам, химическая инертность, а также электропроводность электродов, полученных из этого материала.

В настоящей работе для получения углеродного волокна (УВ) с помощью высокотемпературного пиролиза, в качестве прекурсора было использовано вязкое волокно, которое перед термообработкой пропитывали фосфорной кислотой. Пиролиз проводили при высоких температурах в инертной среде. Для создания необходимой структуры УВ в ходе исследований были подобраны оптимальные концентрации фосфорной кислоты и диапазон температур термообработки в пределах от 700 °С до 900 °С.



а



б

Рис.6. СЭМ-фотографии углеродного волокна (а) и углеродного волокна, обработанного в токе пропана (б)

Электрохимические свойства электродов из УВ изучали методами циклической вольтамперометрии и гальваностатического заряда-разряда. В качестве электролита использовали электролит немецкой фирмы BASF. Изучение морфологии поверхности композитов производили с

использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-6700F фирмы JEOL (Япония).

Значение удельной ёмкости полученного УВ составило 65 Ф/г при КПД<sub>Е</sub> 51 % и адсорбционной ёмкости 285 мг/г, измеренной по метиленовому голубому. На рисунке 1а представлена электронная микрофотография поверхности УВ.

Для увеличения удельной ёмкости углеродное волокно обрабатывали пропаном и газами, образующимися при пиролизе исходной вискозы. Ёмкость электродов возрастала до 102 Ф/г при КПД<sub>Е</sub> 83 % и 109 Ф/г при КПД<sub>Е</sub> 81 % соответственно. При этом во втором случае наблюдали максимальное значение адсорбционной ёмкости – 646 мг/г.

На основе полученных наноструктурных углеродных материалов были созданы электроды для энергоёмких СК с величиной энергии полученных ячеек до 28 Вт\*ч/кг.

## **КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ОКСИД АЛЮМИНИЯ - ТИТАНА И ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ (УУКМ)**

Синицын Д.Ю., Аникин В.Н., Кузнецов Д.В.

*НИТУ «МИСус», Москва*

*sindime@list.ru*

В настоящее время в связи с развитием авиации и производства сверхзвуковых самолетов и летальных аппаратов огромный интерес приобретает создание защиты высоконагруженных деталей, особенно сильно подвергающихся нагреву и механическим нагрузкам (носовая часть и обтекатели) при скоростном полете (более 5 Махов) в агрессивной атмосфере диссоциированного воздуха. В качестве отдельных элементов конструкций набирают популярность углеродные волокна и сделанный на их основе углерод-углеродный композиционный материал (УУКМ). При всех достоинствах он активно окисляется кислородом [1].

Возникает острая потребность в защитном покрытии, способном работать при высоких температурах и эрозионном воздействии. Именно таким является нано структурированное композиционное покрытие на основе системы оксид алюминия – оксид титана с модифицирующей добавкой [2]. С учетом свойств подложки и материалов данное композиционное жаростойкое покрытие предложено нанести способом

атмосферного плазменного напыления с предварительным нанесением подслоя ионно-плазменным напылением.

Компоненты выбраны на основе представления о низком коэффициенте термического расширения (КТР), согласованности их друг с другом, термостойкости и высокой отражательной способности [3].

Согласно критерию Кинджери чем выше значение коэффициента  $k$ , тем выше термостойкость покрытия.

$$k \equiv \frac{(1 \pm \mu)\lambda\sigma}{\alpha\eta} \quad (1)$$

где  $\mu$  – коэффициент Пуассона;  $\lambda$  – теплопроводность, Вт/(м•К);  $\sigma$  – коэффициент растягивающего напряжения, МПа;  $\alpha$  – КТР, 1/град;  $\eta$  – модуль Юнга, МПа.

Состав и строение покрытия таковы:

Внешний слой:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$  – добавка 100 – 150 мкм

Средний слой: (Ni,Cr,Al,Y) 50 – 70 мкм

Подслой: ZrN 20 – 30 мкм

Подложка: C/C – композит толщиной 1 – 5 см

В соответствии с тем, что критерий  $k$  выше для нижних слоев, а жаростойкость повышается с увеличением толщины покрытия, предложена указанная модель покрытия. Коэффициент термического расширения плавно повышается от подложки к внешнему слою, что соответствует указанным представлениям.

*Работа выполнена в рамках проекта Министерства образования и науки Российской Федерации № RFMEFI57814X0044*

## **ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В ВЧЕ РАЗРЯДЕ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ВОЛОКНО-МАТРИЦА» В УГЛЕПЛАСТИКАХ**

Скидченко Е.А., Гарифуллин А.Р., Каримуллин И.И., Карноухов А.Е.  
Казанский национальный исследовательский технологический университет,  
Казань, uni0404@mail.ru

Метод плазменной модификации углеродных волокон (УВ), применяемых в автомобилестроении и производстве спортивного инвентаря, высокочастотным емкостным (ВЧЕ) разрядом при пониженном давлении в среде воздуха, известный из работ [1, 2] позволяет эффективно



повышать показатели капиллярности, смачиваемости УВ. Предполагается, что обработка и активация в среде воздуха позволит спровоцировать окислительные процессы и даст увеличение кислородосодержащих групп, которые в свою очередь улучшат химическую адгезию. Цель работы: установить изменение числа поверхностных функциональных групп после модификации.

В качестве объекта исследования выбрано волокно Т-300. Модификацию ткани проводили на установке ВЧЕ разряда пониженного давления [3]. Были выбраны режимы обработки при следующих параметрах: расход плазмообразующего газа  $G_{\text{возд.лх}} = 0,04$  г/с, давление  $P = 50$  Па, напряжение на аноде  $U_a = 5$  кВ. время обработки  $t = 20$  мин (режим «1»); 40 мин (режим «2»).

Методом ИК-Фурье спектроскопии исследовали функциональные группы на поверхности УВ после ВЧЕ плазменной обработки при пониженном давлении в среде воздуха на приборе ФМ-1201 (Россия). Изучение функциональных групп на поверхности проводилось с использованием приставки МНПВО и 50 кратным накоплением в области  $1100\text{--}1900\text{ см}^{-1}$ .

Спектры (рис. 1) имеют невысокую интенсивность, связанную с высоким рассеянием и поглощением в ИК области спектра.

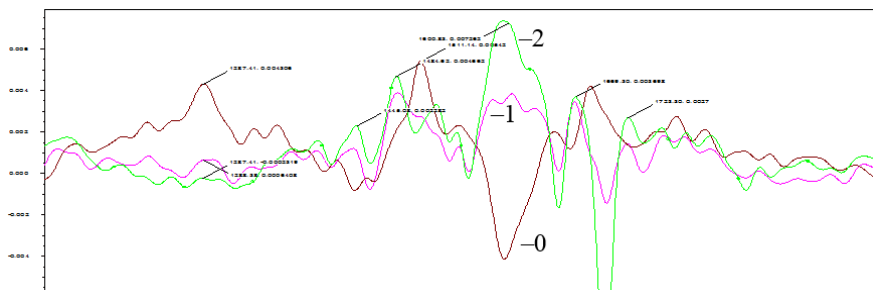


Рис.1 – Спектрограмма: УВ до (0 – контроль) и после (1 – режим «2», 2 – режим «3»)

Таким образом можно предположить, что данные сигналы отвечают, за поверхностные группы  $C=C$ , по которым происходит атака активных частиц с образованием связи  $C-O$ . Это подтверждается полосой  $1660\text{ см}^{-1}$ , которая отсутствует в обработанных образцах. Имеется полоса  $1509\text{ см}^{-1}$  отвечающая за сопряжение значительных количеств двойных связей, исчезнувшая после обработки. Наличие карбонильной группы подтверждается образованием сигнала  $1484\text{ см}^{-1}$  в качестве обертона. Появление интенсивной полосы  $1600\text{ см}^{-1}$  и полосы средней

интенсивности  $1664\text{ см}^{-1}$  отвечают за валентные колебания  $\text{C}=\text{O}$ .

### Литература

1. А.Р. Гарифуллин, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета, 17, 14, 101-102 (2014)
2. А.Р. Гарифуллин, И.Ш. Абдуллин // Вестник Казанского технологического университета, 17, 18, 32-34 (2014)
3. Абдуллин И. Ш., Желтухин В. С., Сагбиев И. Р., Шаехов М.Ф. Модификация нанослоев в высокочастотной плазме пониженного давления. - Казань: Изд-во Казан. технол. ун-та, 2007. - 356 с.

### РЕГИБРИДИЗАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ХЕМОАКТИВНОСТИ ЗАКРЫТОЙ УЛЬТРАКОРОТКОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ (5, 5)

Тяпкина В.А., Тучин А.В., Битюцкая Л.А.

*Воронежский государственный университет, Воронеж*  
*a.tuchin@bk.ru*

Отличительной особенностью коротких и ультракоротких углеродных нанотрубок является большое количество неэквивалентных атомов, что определяет наличие у них топологической реакционной способности. Несмотря на активные исследования свойств ультракоротких одностенных УНТ (ук-ОУНТ) [1], их реакционные свойства изучены недостаточно. Целью работы является теоретическое исследование реакционной способности закрытых ук-ОУНТ (5, 5).

На модельном объекте - гидроксиле ОН исследован процесс адсорбции на первые семь кольцевых сегментов ук-ОУНТ (5, 5). Рассчитывались длины связей углерод-кислород  $\text{R}_{\text{O-C}}$ , пирамидальные углы, эффективные заряды и энергия связи. Численные расчеты электронной структуры функционализированной ук-ОУНТ проводились полуэмпирическим методом AM1 в Суперкомпьютерном центре Воронежского государственного университета.

Для количественного анализа деформации углеродного скелета ук-ОУНТ измерялись пирамидальные углы до и после взаимодействия. Установлено, что изменение пирамидального угла  $\Delta\theta$  составляет  $22\text{--}40^\circ$ . Для остова нанотрубки его величина на  $\sim 5\text{--}15^\circ$  больше, чем для шапки, что указывает на выраженную деформацию остова нанотрубки [2]. Данный результат согласуется с литературными данными о призматической модификации одностенных нанотрубок при фторировании [3].

Тип гибридизации определялся сравнением пирамидальных углов с соответствующими значениями для алмаза и графена. Гибридизация орбиталей атомов углерода первого и третьего сегментов чистой ук-ОУНТ (5, 5) соответствуют фуллерену  $\text{C}_{60}$  и принимает значение  $\text{sp}^{2.6}$ .

При переходе от шапки (первые четыре сегмента) к остову, гибридизация смещается в сторону  $sp^2$  и для сегментов 6, 7 близка к  $sp^{2.3}$ . Смещение гибридизации в сторону  $sp^3$  при адсорбции определяется изменением координации атомов углерода и формированием ковалентной полярной связи. Для фуллерена  $C_{60}$  до и после адсорбции орбитали имеют гибридизацию  $sp^{2.6}$  и  $sp^{2.9}$ .

Регибридизация орбиталей атомов углерода ук-ОУНТ при адсорбции имеет ряд особенностей. Уменьшение диапазона изменения гибридизации при адсорбции почти в 2 раза указывает на сильную химическую связь О-С. Обнаружено, что для третьего сегмента наблюдается чистая  $sp^3$  гибридизация при этом для остальных сегментов шапки гибридизация близка к  $sp^{2.9}$  (функционализированный фуллерен  $C_{60}$ ).

При расчете энергии связи обнаружено, что наибольшей реакционной способностью обладает отрицательно заряженный сегмент номер 4 с регибридизацией орбиталей  $sp^{2.5}$ . Энергия связи при этом на  $\sim 0.5$  эВ больше, чем при взаимодействии с фуллереном  $C_{60}$ . Энергия связи минимальна для пятого сегмента, имеющего избыточный положительный заряд.

При теоретическом исследовании реакционной способности ук-ОУНТ обнаружено, что несмотря на топологическую близость сегментов заряженного интерфейса, атомы углерода имеют разную хемоактивность, с максимумом для атомов углерода с  $sp^{2.5}$  гибридизацией, что важно для развития низкотемпературных методов синтеза высокотемпературных соединений.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-43-360281 p\_a*

1. Sanchez-Valencia J.R., Dienel T., Gröning O., et al. // Nature Letters. 2014. Vol. 512. P. 61.
2. Тучин А. В., Тяпкина В. А., Битюцкая Л. А. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17, вып. 4. С. 552.
3. Томилин О.Б., Мурюмин Е.Е., Родионова Е.В. // ФТТ. 2013. Т. 55, вып. 11. С. 2276.

## ПЕРЕСТРОЙКА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Тучин А.В.<sup>1</sup>, Битюцкая Л.А.<sup>1</sup>, Дробышев А.А.<sup>2</sup>, Головинский П.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Воронежский государственный университет, Воронеж

<sup>2</sup>Воронежский государственный архитектурно-строительный университет,  
Воронеж  
a.tuchin@bk.ru

Активные исследования углеродных наноматериалов при разработке элементной базы наноэлектроники определяют интерес к исследованию влияния сильных электрических полей на электронную структуру и связанные с ней фундаментальные параметры графена, углеродных нанотрубок, фуллеренов и их производных [1]. Особое место занимает фуллерен C<sub>60</sub>, что определяется высокой симметрией, стабильностью и существованием в основном состоянии энергетических уровней с высокими значениями кратности вырождения: 4 и 5 [2]. Внешнее воздействие, такое как сильное электрическое поле, понижает симметрию системы, что приводит к частичному и полному снятию вырождения энергетических уровней. Целью работы является теоретическое исследование особенностей перестройки электронной структуры фуллерена C<sub>60</sub> в сильном электрическом поле напряженностью до 1 В/Å.

Моделирование электронной структуры фуллерена C<sub>60</sub> проводилось методом теории функционала электронной плотности в программном комплексе Gaussian09 в Супервычислительном центре Воронежского государственного университета. В работе используется обменно-корреляционный функционал LSDA и валентно-расщепленный базис 3-21\*G. Рассчитанные значения геометрических параметров, потенциала ионизации, зазора между низшей свободной (НСМО) и высшей занятой (ВЗМО) молекулярными орбиталями хорошо согласуются с литературными данными [3].

В слабом электрическом поле, напряженностью до 0.01 В/Å заметных изменений энергетического спектра не происходит. При увеличении напряженности электрического поля помимо поляризации молекулы происходит расщепление энергетических уровней. Трехкратно вырожденный в основном состоянии t<sub>1u</sub>- уровень независимо от ориентации молекулы в поле расщепляется на два вследствие квадратичного эффекта Штарка. Поле E||C<sub>3v</sub> и E||C<sub>5v</sub> расщепляет h<sub>u</sub>-уровень на три. Вырождение полностью снимается при низкосимметричных ориентациях фуллерена в поле и при E||C<sub>2v</sub>. Величина смещения уровней относительно основного состояния составляет 18-200 мэВ. Расщепление граничных орбиталей приводит к

квадратичному уменьшению энергетического зазора между ними с 1.83 эВ до 1.43 эВ и эффективной работы выхода электронов с 0.91 эВ до 0.73 эВ [4].

Расщепление энергетических уровней сопровождается деформацией углеродного скелета, заключающейся в удлинении молекулы по полю и уменьшению поперечного диаметра на ~1% при напряженности поля  $E=0.5 \text{ В/Å}$ . Для оценки критического поля разрушения фуллерена  $C_{60}$  проведена серия расчетов с оптимизацией геометрии. Установлено увеличение длин углерод-углеродных связей отрицательно заряженного полюса молекулы при напряженности поля  $>2 \text{ В/Å}$ . Отрыв атома углерода происходит при напряженности поля  $>5 \text{ В/Å}$ .

Дестабилизация расщепленных  $h_u$ -уровней и понижение энергии расщепленных  $t_{1u}$ -уровней приводят к квадратичному уменьшению энергетического зазора между НСМО и ВЗМО орбиталями и эффективной работы выхода. Полученные результаты могут быть использованы при разработке автоэмиссионных структур, приборов опто-и наноэлектроники.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 16-32-00253 мол\_a*

1. Huang C.-P., Su C.-C., Su W. C., et.al // Appl. Phys. Lett. 2010. Vol. 97. P. 061908.
2. Menéndez J., and Page J. B. // Berlin: Springer. – 2000, 71 p.
3. Wehrli S., Koch E. and Sigrist M. // Phys. Rev B. 2003. V. 68. № 11. Pp. 115412(14).
4. Тучин А. В., Битюцкая Л. А., Бормонтов Е. Н. // ФТТ. 2014. Т. 56. С. 1632.

## **БИОКОМПОЗИТНЫЙ ПРОТОТИП ЗАДАННОЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ**

Зуев Д.М., Климашина Е.С.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва  
zuev.dmitri@gmail.com*

Для современной регенеративной медицины требуется создание и разработка резорбируемых биологически активных материалов для костных имплантатов. Резорбироваться с достаточной для образования костной ткани скоростью могут фосфаты кальция с соотношением  $Ca/P \leq 1.5$ , например, аморфные, аморфные смешанно-анионные и трикальциевые фосфаты [1]. Модификация имплантируемых материалов

биополимером, например поликапролактоном (ПКЛ), может значительно повысить скорость образования костной ткани *in vivo* [2].

Существует проблема получения кордов для 3D-печати композитов полимер/фосфатный наполнитель с равномерным распределением частиц фосфата кальция в термопластичном полимере и печати из них макропористых периодических структур. Решение проблемы связано с оптимизацией параметров получения кордов, микроморфологии и определением фазового состава композитов, наполненных фосфатами кальция, что необходимо для улучшения их биоактивных и osteoconductive свойств.

Цель работы: создание биологически активных макропористых композитов на основе фосфатов кальция и биополимера.

Задачи работы: синтез и физико-химические исследования аморфных  $(\text{Ca}_9(\text{PO}_4)_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}, \text{АФК})$  и аморфных смешанно-анионных  $(\text{Ca}_{3-x}(\text{P}_2\text{O}_7)_x(\text{P}_6\text{O}_{18})_{1-x}, x=0 \dots 1, \text{саАФК})$  фосфатов кальция,  $\beta$ -трикальциевого фосфата ( $\beta$ -ТКФ), получение наполненного фосфатами кальция ( $\text{Ca/P} \leq 1.5$ ) термопластичного полимера, 3D-печать макропористых композитов для костной имплантации, модификация поверхности композита. Исследование состава, структуры, свойств и морфологии полученных образцов.

Осаждением из раствора получены АФК и саАФК. Установлено, что агломераты частиц АФК, полученных осаждением из раствора «хлоридным» методом, имеют меньший средний размер (в 6.4 раз) по сравнению с «нитратным» методом синтеза. Сформованы композитные корды  $\beta$ -ТКФ/ПКЛ с разным отношением (23% и 46%, 50% и 70%)  $\beta$ -ТКФ и ПКЛ и содержанием связующего агента (вазелинового масла и этилового спирта, соответственно). Методом экструзионной термопечати изготовлены 3D периодические структуры с размерами ячеек 0,5-1,5×0,45 мм; 1×0,5 мм. Обработка прототипа биокомпозита в плазме приводит к значительному изменению краевого угла смачивания.

*Работа выполнена при поддержке проектов 15-08-99597, 15-38-70047, 15-03-09387, 16-53-00154 Российского Фонда Фундаментальных Исследований, а также при финансовой поддержке Гранта Президента РФ, проект МК-8668.2016.8. Результаты, использованные в работе, получены на оборудовании, приобретенном за счет средств Программы развития Московского государственного университета имени М.В.Ломоносова до 2020 г.*

### Литература

1. Dorozhkin, S.V. Amorphous calcium (ortho) phosphates. Acta Biomaterialia. 2010, №6, p. 4457-4475.
2. Grover, L.M., et al., The effect of amorphous pyrophosphate on calcium phosphate cement resorption and bone generation. Biomaterials, 2013. 34(28): p. 6631-6637.

## БИОРЕЗОРБИРУЕМАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ



Орлов Н.К.<sup>1</sup>, Милькин П.А.<sup>1</sup>, Евдокимов П.В.<sup>1</sup>, Путляев В.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва,  
nicolasorlov174@gmail.com

<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

В настоящее время отсутствие подходящих материалов для создания биорезорбируемых костных имплантов является одной из основных проблем в остеопластике. Используемые сегодня импланты из гидроксиапатита и трикальциевого фосфата не замещаются нативной костью в среде организма, что часто приводит к повторным повреждениям. Кроме того, помимо резорбируемости материалы для остеопластики должны быть обладать остеиндуктивными свойствами (способствовать росту новой кости) и хорошей механической прочностью.

Целью данной работы было исследование свойств керамик на основе тройных фосфатов кальция, калия и натрия, как материалов для создания костных имплантов.

В процессе работы были определены фазовые отношения в системе двойных фосфатов  $\text{CaKPO}_4$  -  $\text{CaNaPO}_4$ : методами ДТА и дилатометрии определены температуры фазовых переходов, с помощью РСМА определены границы срединной фазы  $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x=0.4-0.8$ ) и построена фазовая диаграмма системы  $\text{CaKPO}_4$  -  $\text{CaNaPO}_4$ .

Кроме того, получены керамические образцы составов  $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2...0.9, 1$ ) и определена их прочность методом ВЗВ. Также в ходе данной работы была посомтрена кинетика растворения гранул и порошков керамики на основе  $\text{CaK}_x\text{Na}_{1-x}\text{PO}_4$  ( $x=0, 0.1, 0.2...0.9, 1$ ). Наибольшей скоростью растворения обладали образцы составом  $\text{CaK}_{0.8}\text{Na}_{0.2}\text{PO}_4$ .

*Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ, проект 14-19-00752.*

**3D-ПЕЧАТЬ РЕЗОРБИРУЕМОЙ ОСТЕОКОНДУКТИВНОЙ  
БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$** Путляев В.И.<sup>1,2</sup>, Евдокимов П.В.<sup>1,2</sup>, Сафронова Т.В.<sup>1,2</sup>, Орлов Н.К.<sup>1</sup>Милюкин П.А.<sup>1</sup><sup>1</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Факультет наук о материалах, Москва<sup>2</sup>МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва

valery.putlayev@gmail.com

Биокерамика, применяемая в медицине для остеопластики (замены и лечения костной ткани), должна обладать следующими основными свойствами: резорбируемостью, т.е. растворимостью в среде организма, и остеокондуктивностью (остеопроводимостью) – способностью материала обеспечивать прорастание костной ткани в имплантат. Остеокондуктивные свойства биокерамики определяются наличием связанной системы макропор (размером не менее 100 мкм).

Основной задачей представленной работы являлось проектирование моделей имплантатов с оптимальной архитектурой и их воспроизведение в виде резорбируемой макропористой керамики на основе порошков фосфатов кальция типа  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ) с составом в диапазоне  $\text{Ca/P}=1-1.5$  методами 3D-печати. В рамках работы синтезирована и исследована плотная керамика на основе двойных фосфатов

$\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ). Проведено уточнение полученных ранее данных по фазовым равновесиям в системах  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaNaPO}_4$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaKPO}_4$ . Рентгенометрические данные кристаллических фаз в исследуемых системах впервые позволили сделать термодинамическую оценку растворимости исследуемых соединений и ранжировать их в соответствии с кинетикой растворения реальных керамических образцов. На основании изучения фазовых равновесий в системах  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 - \text{CaMPO}_4$  ( $\text{M}=\text{Na}, \text{K}$ ), механических характеристик, растворимости в модельных средах, а также предварительных биологических испытаний *in vitro* были выбраны составы твердых растворов  $\text{Ca}_{(3-x)}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$  с  $x=0.5-0.7$ , позволяющие сохранить при быстром охлаждении максимальное количество растворимой высокотемпературной фазы альфа-ренанита.

Методами 3D-печати впервые получены образцы макропористой керамики на основе  $\alpha$ - и  $\beta$ - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  и двойных фосфатов кальция и щелочных металлов с архитектурами Кельвина и гироидного типа, обеспечивающими остеокондуктивность. Было использовано два основных варианта трехмерной печати: 1) литья водных или термопластичных шликеров, содержащих  $\text{Ca}_{3-x}\text{M}_{2x}(\text{PO}_4)_2$ , в пластиковые формы соответствующей архитектуры, изготовленные при помощи термоэкструзионной (FDM) 3D-печати; 2) прямой стереолитографической



печати в DLP-варианте керамических суспензий в фотоотверждаемых акрилатных мономерях. Для улучшения литевых качеств суспензий была исследована их реология, предложены схемы коллоидного формирования.

Показано, что стереолитография кальцийфосфатных суспензий позволяет получить керамические имплантаты с заданным размером макропор (от 50 мкм), общей пористостью не менее 80%, обладающие высокими прочностными характеристиками – прочностью на сжатие до 12 МПа и трещиностойкостью до  $0.7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ . Изготовленные имплантаты апробированы в качестве пористой среды (матрикса) для тканеинженерных конструкций при заселении их клетками *in vitro*. Остеокондуктивные свойства были продемонстрированы *in vivo* при внутрикостной имплантации на модели малого лабораторного животного.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФ, проект 14-19-00752.*

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ**

Суюндукова Д.Р.

*Самарский государственный аэрокосмический университет, Самара  
mukhametova-1993@mail.ru*

Основой перспективного материала для создания костных имплантатов является пористый кремний (ПК). Этот материал может быть биорезорбируемым, при этом продукты растворения пористого кремния не являются токсичными для организма. Наличие большого числа наноразмерных пор позволяет использовать пористый кремний как эффективную матрицу для создания нанокompозитов, в том числе и с гидроксиапатитом (ГАП).

Цель работы заключалась в исследовании возможности создания биоматериалов на основе пористого кремния для остеопластики и изучения его физико-химических свойств.

В связи с поставленной целью были сформулированы следующие задачи:

1. Освоить технологию создания слоев пористого кремния заданной морфологии и методы насыщения пористого кремния ГАП;
3. Исследовать гравиметрическим методом пористые и нанокompозитные материалы;
4. Исследовать спектральным методом структуру и состав нанокompозита.

На основе литературных данных были выбраны режимы электрохимического травления монокристаллов кремния: раствор  $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (1:1) при силе тока  $J=40\text{mA}$  и напряжении  $U=60\text{V}$ , время травления  $t=25$  мин и получены образцы пористого кремния толщиной  $0,0250$  см. В ходе эксперимента образцы были насыщены ГАП из спиртовой суспензии. Были проведены микроскопические исследования и точное взвешивание образцов, по результатам которых проведен расчет структуры и состава нанокompозита. Затем полученные образцы использовались для изготовления порошка нанокompозита.

Анализ химического состава нанокompозита проводился на ФСМ спектрометре Perkin Elmer «Spectrum». Вид ИК-спектра образцов приведен на рис.1.

Метод ИК-спектроскопии выявил, что химического взаимодействия между веществами гидроксиапатита и пористого кремния не происходит. На ИК-спектрах всех образцов ПК с ГАП присутствуют только пики, соответствующие связям в ПК или ГАП.

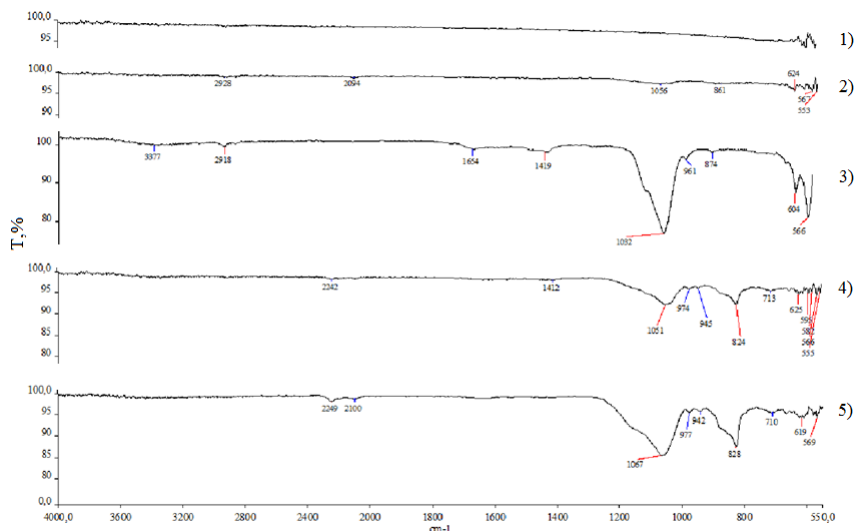


Рис.1..ИК–спектры 1) монокристаллического Si, 2) por-Si, 3)гидроксиапатита, 4) ПК+ГАП, 5) Порошка ПК+ГАП, полученные на ФСМ спектрометре Perkin Elmer «Spectrum»

**НОВЫЕ ВАРИАНТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ  
ФОРМИРОВАНИЯ, РАЗРУШЕНИЯ И АГРЕГАЦИИ  
НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ЦЕЛЯХ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Терентьева Е.А., Исаченко А.И., Апяри В.В., Дмитриенко С.Г.

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва  
ekaterinaaleks92@mail.ru*

Наночастицы серебра (НЧ) привлекают особое внимание исследователей своими уникальными свойствами и находят широкое применение в различных областях химии. Оптические свойства наночастиц серебра обусловлены эффектом поверхностного плазмонного резонанса (ППР), на котором основано их применение в спектрофотометрии. Высокая чувствительность НЧ в сочетании с простотой получения делают их перспективной альтернативой традиционным спектрофотометрическим реагентам. Поэтому актуальным является поиск новых вариантов аналитического применения НЧ как реагента и аналитической формы и расширение сфер их использования в химическом анализе.

В настоящей работе предложены новые варианты использования процессов формирования, разрушения и агрегации наночастиц серебра в целях химического анализа: НЧ серебра, стабилизированных 6,6-иононом, изучены в качестве нового спектрофотометрического реагента для определения многозарядных неорганических анионов; НЧ, стабилизированные поливинилпирролидоном (ПВП), – в роли аналитической формы при определении флавоноидов; цитратные НЧ серебра – при определении перекисей.

Установлено, что НЧ серебра, стабилизированные 6,6-иононом, агрегируют в присутствии сульфат- и пиродифосфат-ионов, что приводит к уменьшению полосы ППР НЧ при 400 нм и появлению полосы поглощения агрегатов при 650 и 575 нм соответственно. Агрегация сопровождается изменением цвета раствора из желтого в серо-синий. Изучено влияние различных факторов, таких как время взаимодействия, рН, концентрация сульфат-, пиродифосфат-ионов и НЧ, на их агрегацию. Степень агрегации НЧ растет с увеличением концентрации анионов, что может быть использовано для их спектрофотометрического определения. Способ применен для экспресс-определения сульфатов в минеральных водах и пиродифосфата в растворе для меднения и в пищевом разрыхлителе.

В рамках второго направления исследований показано, что флавоноиды кверцетин, дигидрокверцетин, рутин и морин восстанавливают ионы серебра, что приводит к образованию НЧ с интенсивной полосой ППР при 415 нм и может быть положено в основу

их определения. Изучено влияние различных факторов на образование НЧ. Взаимодействие положено в основу способа определения флавоноидов. Пределы обнаружения кверцетина, дигидрокверцетина, рутина и морина равны 0,03, 0,06, 0,09 и 0,1 мкг/мл соответственно. Разработанный способ использован для оценки антиоксидантной активности.

В рамках третьего направления работы исследовано окисление НЧ серебра в присутствии пероксида водорода, надуксусной кислоты, дитретбутипероксида и трет-бутилгидропероксида, что приводит к уменьшению полосы ППР НЧ при 400 нм. Изучено влияние времени взаимодействия и pH раствора на окисление НЧ под воздействием пероксида водорода и надуксусной кислоты. Глубина окисления НЧ растет с увеличением концентрации перекисей, что может быть использовано для их спектрофотометрического определения. Способ применен для экспресс-определения пероксида водорода в антисептическом средстве «Гидроперит» и в кислороде для волос «Estel». Достоинствами разработанных методик является простота, экспрессность, доступность используемого оборудования и легкость реализации тест-варианта.

*Работа выполнена при финансовой поддержки Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 15-33-70002 мол\_а\_мос).*

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОЧЕК В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МЕТКИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ ДЛЯ АНАЛИЗА ИХ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ *IN VITRO***

Попова Н.Р.<sup>1</sup>, Попов А.Л.<sup>1</sup>, Миронова Е.А.<sup>1</sup>, Иванов В.К.<sup>2</sup>, Щербakov А.Б.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пушкино

<sup>2</sup>Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва

<sup>3</sup>Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного, Киев, Украина

[antonpopovleonid@gmail.com](mailto:antonpopovleonid@gmail.com)

Полиэлектролитные микрокапсулы являются одной из наиболее перспективных форм контролируемой доставки веществ в целевые органы и ткани. При этом существует необходимость использования флуоресцентных меток и красителей для их мониторинга *in vitro* и *in vivo*. Люминесцентные наноразмерные кристаллы полупроводников (квантовые точки, Q-точки) являются хорошей альтернативой обычным флуоресцентным красителям, благодаря их высокой светостойкости и относительно большому стоксовскому сдвигу. Однако Q-точки, как

правило, содержат тяжелые металлы (свинец, кадмий) или халькогениды (селен, теллур), что делает их весьма токсичными.

В рамках данной работы показано эффективное использование органических люминесцентных точек, полученных простым термолизом лимонной кислоты в присутствии мочевины, в качестве стабильной и эффективной метки полиэлектролитных микрокапсул.

Функционализация микрокапсул из синтетических полиэлектролитов (полистиролсульфонат натрия (ПСС) и полиаллиламин-гидрохлорид (ПАА) фирмы Sigma (США) с молекулярной массой 70 кДа. и 56 кДа. соответственно) с помощью люминесцентных органических точек, обеспечила их яркую люминесценцию, которая может быть обнаружена с использованием источников возбуждения светом различных длин волн. На культуре мышинных макрофагов линии RAW 264.7 показана возможность их внутриклеточной визуализации с использованием стандартного оптического набора для люминесцентного микроскопа: «красный фильтр» (Ex 546 нм, Em 575 нм), «синий фильтр» (Ex 365 нм, Em 445 нм), «зеленый фильтр» (Ex 490 нм, Em 525 нм). С помощью соответствующей комбинации фильтров и математической обработки данных, можно отсеять фоновое свечение биологических объектов, в том числе автофлуоресценции клеточных компонентов. Кроме того, многоцветная окраска микрокапсул, функционализированных люминесцентными органическими точками, позволяет их обнаруживать в клетке также в присутствии других индивидуальных люминесцентных красителей, имеющих одну длину волны возбуждения.

Анализ влияния синтезированных полиэлектролитных микрокапсул на культуру мышинных макрофагов линии RAW 264.7 не выявил их токсического действия в концентрациях 1 и 10 микрокапсула на клетку. Таким образом, можно сделать вывод, что использование органических люминесцентных точек может эффективным и безопасным способом визуализации полиэлектролитных микрокапсул для их исследований *in vitro* и *in vivo*.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства г. Москвы в рамках проекта №15-34-70019 и проекта РФФИ № 16-34-60248.*

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ДОСТАВКИ  
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИТРАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ  
НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ**

Попова Н.Р., Попов А.Л.

*Институт теоретической и экспериментальной биофизики РАН, Пущино*

Наночастицы диоксида церия (наноцерий) рассматриваются как один из наиболее перспективных неорганических антиоксидантов для биомедицинского применения. Рассматривая наноцерий, как будущий терапевтический агент, существует необходимость разработки системы его адресной доставки в клетку, которая будет способна обеспечить процесс прецизионного дозирования препарата. Полиэлектrolитные микрокапсулы являются одной из наиболее перспективных форм контролируемой доставки веществ в целевые органы и ткани. Ранее показана возможность инкапсулирования биомакромолекул, белков, ДНК, РНК, фармацевтических препаратов и др.

Нами показана возможность инкапсулирования цитрат-стабилизированного наноцерия в полиэлектролитную структуру из синтетических (PAA/PSS/PAA/CeO<sub>2</sub>/PAA/PSS) и биodeградируемых (PLA/DS/PLA/CeO<sub>2</sub>/PLA/DS) полимеров. Размеры микрокапсул незначительно варьировались, для синтетических = 2-3 мкм, для синтетических=3-4 мкм. Характерная микроструктура и зернистость поверхности микрокапсул свидетельствует об успешной интеграции наноцерия. Элементный анализ подтвердил наличие наноцерия в оболочке синтезированных микрокапсул. Оба типа синтезированных микрокапсул поглощались клетками линии B50 и локализовались непосредственно в цитоплазме. Биodeградируемые микрокапсулы разрушаются под действием эндогенных ферментов высвобождают наноцерий, что подтверждается характерным свечением цитоплазмы. Синтетические микрокапсулы, проникая через клеточную мембрану, локализуются в цитоплазме и не подвергаются деградации в течение длительного периода времени (более 48 часов), сохраняя исходную форму и структуру. Таким образом, биodeградируемые и синтетические микрокапсулы успешно доставляют наноцерий в клетку, а дальнейший их процессинг зависит от природы использованных полимеров. Проведенный комплексный анализ цитотоксичности с использованием 2-х методов (МТТ-тест и оценка уровня лактатдегидрогеназы) показал отсутствие острой токсичности у синтезированных полиэлектролитных микрокапсул в широком диапазоне концентраций (1, 10 и 100 капсул на клетку). Система доставки веществ, в том числе наноцерия, с использованием биodeградируемых полиэлектролитных микрокапсул

является подходящей для фармацевтической промышленности, так как способна удовлетворить все специфические требования для фармацевтического препарата: точное время и место доставки, а также концентрацию используемого активного вещества.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ и Правительства г. Москвы в рамках проекта №15-34-70019 и проекта РФФИ № 16-34-60248.*

**СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» СОСТАВА  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  И ИХ СТАБИЛИЗАЦИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В МЕДИЦИНЕ**

Пономарева А.Н., Галиуллина Л.Ф., Земцова Е.Г., Смирнов В.М.

*Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии,  
Санкт-Петербург*

*ponomareva2710@gmail.com; ezimtsova@yandex.ru*

В последние годы колоссальное внимание было направлено на развитие понимания природы магнитных наночастиц, их поведения и поиск новых областей их применимости. Точный контроль условий синтеза и функционализация поверхности магнитных наночастиц является ключевым фактором, поскольку определяет их физико-химические свойства, агрегативную устойчивость и биологическое поведение. Для фармацевтики и биомедицинских целей магнитные наночастицы должны обладать размером, лежащим в нанометровом диапазоне, узким распределением по размерам наряду с высоким значением намагниченности. Также такие наночастицы должны обладать суперпарамагнитными свойствами [1]. Слой, покрывающий поверхность магнитных наночастиц, должен обеспечивать агрегативную устойчивость и биосовместимость [2]. Магнитные наночастицы, обладающие необходимыми физико-химическими и требуемыми поверхностными свойствами, могут использоваться в различных областях, таких как адресная доставка лекарств, гипертермия, магнитная резонансная томография, тканевая инженерия и биоанализ.

Наночастицы магнетита ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) являются основным представителем синтезируемых в настоящее время магнитных наночастиц, которые по сей день получают значительное внимание в медицине и фармацевтике в связи с их способностью к биологическому разложению. Тем не менее, частицы  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , как правило, легко окисляются и агрегируют, следовательно, необходимо найти условия для предотвращения этих процессов. Кремнезем является одним из

оптимальных соединений, используемых в качестве оболочки, из-за его уникальных преимуществ.

Актуальность данной работы связана с необходимостью решения двух основных проблем: 1) разработка синтеза наночастиц, характеризующихся воспроизводимой формой, размером, 2) эффективная стабилизация наночастиц с сохранением характерных свойств наноразмерного состояния. В ходе работы была модифицирована методика синтеза, позволяющая получать наночастицы ядро-оболочка состава  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  в суперпарамагнитном состоянии, что подтверждено исследованием фазового состава и магнитных свойств данного материала. Для синтезированных образцов были определены размеры частиц и исследована стабильность частиц золя  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  в водной среде. Измерена электрофоретическая подвижность и рассчитан дзета-потенциал полученных наночастиц. Обнаружено, что варьированием концентрации прекурсора кремнезема в реакционной смеси можно добиться наиболее сплошного кремнеземного покрытия, что подтверждается близким значением  $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  частиц  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  (2,5) к  $\text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  кремнезема (2,2).

Несомненным достоинством работы является экспериментально установленный факт, что полученные материалы являются суперпарамагнитными и стабильными в водной среде, благодаря чему эти материалы имеют большие перспективы для дальнейшего применения в биомедицине.

Исследование образцов проводились в РЦ «Инновационные технологии композитных наноматериалов» и МРЦ «Нанотехнологии» Научного парка СПбГУ.

#### **Список цитируемой литературы:**

1. Shubayev, V. I.; Pisanic, T. R., II; Jin, S. Adv. Drug Delivery Rev. 2009, 61, 467.
2. Branzoli, F.; Carretta, P.; filibian, M.; Graf, M.; Klyatskaya, S. Phys. Rev. 2010, 13.

### **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ Fe НА ВЕРМИКУЛЬТУРУ**

Гавриш И.А.<sup>1,2</sup>, Лебедев С.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Всероссийский НИИ мясного скотоводства, Оренбург

<sup>2</sup>Оренбургский государственный университет, Оренбург  
gavrish.irina.ogu@gmail.com

*Введение.* Последние десятилетия развития науки ознаменовались широкими исследованиями в области нанотехнологий и наноматериалов. Накоплено достаточное количество работ,



обосновывающих перспективы применения наноматериалов в энергетике, химической, пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности и др.. Отметим, что возможности применения наночастиц (НЧ) поднимают вопрос безопасности их использования в различных отраслях, оценки последствий их воздействия на окружающую среду, в частности на почву и почвенные организмы. Одним из наиболее часто используемых биоиндикаторных видов является *Eisenia fetida*. Таким образом, целью нашей работы стало изучение влияния наночастиц железа на вермиккультуру красных калифорнийских червей.

**Материалы и методы.** НЧ железа были получены от «Advances Powder Technologies» (Томск). Исследования токсичности проводились по OECD guidelines for the testing of chemicals на лабораторных культурах дождевых червей - *Eisenia foetida Andrei Bouche*. НЧ железа вносили в почву в концентрации 50; 100; 250; 500 и 1000 мг/кг сухой почвы. Антиоксидантную активность ферментов (каталаза, супероксиддисмутаза) червей проводили на 28 сутки эксперимента на анализаторе CS-T240 («Dirui Industrial Co., Ltd», Китай). Уровень перекисного окисления липидов определяли по степени накопления продукта реакции малонового диальдегида (МДА) с тиобарбитуровой кислотой.

**Результаты и обсуждение.** Были получены следующие результаты (таблица).

Таблица – Активность ферментов на 28 сутки

| Показатели                                            | Контроль | Группы   |           |           |           |            |
|-------------------------------------------------------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|
|                                                       |          | 50 мг/кг | 100 мг/кг | 250 мг/кг | 500 мг/кг | 1000 мг/кг |
| СОД, %                                                | 98,107   | 96,845   | 91,798    | 89,590    | 96,214    | 97,476     |
| Каталаза, мкМ<br>H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /лхмин | 1378,98  | 5417,42  | 4196,997  | 4235,44   | 3644,44   | 6402,4     |
| Малоновый<br>диальдегид, мкМ/л                        | 0,019231 | 0,019231 | 0,057692  | 0,019231  | 0,019231  | 0,019231   |

Активность СОД в опытных группах составила 91,3-99,3% по сравнению с контролем. Активность каталазы в опытных группах была выше контрольной на 264,4-464,6%, самый высокий уровень отмечен в дозе 1000 мг/кг почвы. Превышение МДА над контрольной группой было зафиксировано в концентрации 100 мг/кг на 300 %.

Данные по активности ферментов позволили судить о влиянии НЧ железа на биоиндикаторный организм. Как известно, железо активизирует процессы образования активных форм кислорода. Так, из литературы следует, что при аутоокислении железа образуется

супероксиданион, который разлагается СОД с образованием перекиси водорода, обезвреживаемый каталазой. Также, появление новых свободных радикалов в результате взаимодействия несвязанных ионов железа с органическими гидроперекисями происходит с образованием липоксидрадикалов, что дает начало новым цепям окисления липидов, с образованием МДА. Таким образом, можно сделать вывод, что главным образом, НЧ железа обуславливают образование в цепи реакций перекиси, о чем говорит значительное увеличение активности каталазы. Также НЧ железа в дозе 100 мг/кг сухой почвы активизируют процессы перекисного окисления липидов. При этом уровень активности СОД не превышает контрольных показателей. То есть, показатели антиоксидантной защиты могут быть использованы для получения данных о токсичности наночастиц в биоиндикаторных организмах.

*Исследования поддержаны грантом Российского научного фонда № 14-36-00023*

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ  
СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ  
ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ ФОРМ НАНОЧАСТИЦ  
ЦИРКОНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ**

Казенас Е.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Дергунова Н.Н.,  
Пенкина Т.Н., Фомина А.А.

*Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва  
kazenase@imet.ac.ru*

Для изучения физико-химических основ извлечения металлов из комплексных руд и проведения работ по теме «Исследование взаимодействия экзогенных тугоплавких наночастиц с капиллярно-активными веществами в легированных расплавах никеля и железа с целью разработки технологических рекомендаций по рафинированию металла» разработана методика раздельного определения количества циркония, растворенного в металле, и, циркония, находящегося в виде наночастиц  $ZrO_2$ .

Для исследований использовали метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС с ИСП). Работу проводили на плазменном спектрометре ULTIMA 2 фирмы «HORIBA JOBIN YVON» (Франция-Япония). Выбраны оптимальные аналитические параметры определения циркония: длина волны - 339,198 нм; мощность разряда - 1,2 кВт; охлаждающий поток аргона - 14 л/мин; транспортирующий - 0,80 л/мин; плазмообразующий - 0,5 л/мин; высота наблюдения - 14 мм над верхним витком индукционной катушки;

скорость подачи образцов—1,0 мл/мин. Изучено влияние матричного элемента (никеля) и способы его устранения. Содержание никеля до 10г/л не оказывает влияния на аналитические сигналы растворов, содержащих более 2 ppb циркония. Это делает возможным прямое, без отделения никелевой матрицы определение Zr, начиная от  $2 \cdot 10^{-4}\%$ . В случае меньших концентраций циркония необходимо проводить предварительное отделение матрицы или использовать методы математического моделирования.

Для перевода в раствор Zr растворенного в металле, использовали царскую водку: смесь  $\text{HCl}_{\text{конц}} + \text{HNO}_{3\text{конц}}$  (3:1). Оксид циркония ( $\text{ZrO}_2$ ) является одним из самых трудно вскрываемых соединений. Растворение  $\text{ZrO}_2$  проводили в системе микроволновой пробоподготовки MARS 5 (CEM Corporation, США) при разных режимах (P, T) различными смесями кислот. Изучена степень извлечения  $\text{ZrO}_2$  в зависимости от природы растворителя и времени обработки. Установлено, что оксид циркония растворялся в смеси:  $\text{HF} + \text{HNO}_{3\text{конц}} + \text{HCl}_{\text{конц}}$  (4:3:1) в течение 40 минут при температуре  $210^\circ\text{C}$ .

Полноту перевода в раствор оксида циркония найденной смесью контролировали классическим методом: переводением  $\text{ZrO}_2$  в раствор после сплавления образцов с солями щелочных металлов. Получены достаточно близкие результаты определения циркония. Использование современной автоклавной пробоподготовки для растворения образцов кислотами предпочтительнее классического сплавления, так как уменьшается время проведения анализа, а самое главное, улучшаются метрологические характеристики определения циркония. При использовании сплавления с оксидами и солями щелочных металлов ухудшаются пределы обнаружения элементов по двум причинам: резко возрастает величина холостого опыта и присутствие больших концентраций щелочных металлов в растворе неблагоприятно сказывается на аналитических сигналах определяемых элементов в спектроскопических методах анализа. В этом случае элементы реально определять, начиная с сотых долей процента.

Разработанные методики позволили определять содержания различных форм циркония, начиная от  $n \cdot 10^{-4} \%$  и выше. Относительное стандартное отклонение ( $S_r$ ) не превышало 0,2.

Раздельное определение содержаний циркония и оксида циркония в модельном расплаве  $\text{Ni-Sn-ZrO}_2$  позволило оценить количество наночастиц, участвующих в гетерофазном взаимодействии с оловом, и удалившихся на границу раздела фаз в виде ансамблей и количество наночастиц, присутствующих в расплаве и влияющие на процесс кристаллизации и структуру металла.

## ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ ОКСИДА НИКЕЛЯ

Кондратьева А.С., Беспалова П.Г., Александров С.Е.

*Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,*

*Санкт-Петербург*

*a\_kondrateva@spbstu.ru*

Резистивные газовые датчики, чувствительным слоем которых являются полупроводниковые оксиды, относятся к одним из наиболее широко применяемых в настоящее время типов датчиков [1]. Результаты предварительных исследований показали, что в случае использования оксида никеля в качестве чувствительного слоя резистивного датчика возможно детектирование водорода, спиртов, фенолов, альдегидов, оксида азота, угарного газа и аммиака при  $500 \div 750$  К [1]. Однако, применяемые «толсто пленочные» технологии обеспечивают формирование чувствительных слоев достаточно большой толщины ( $1 \div 5$  мкм), что приводит к значительной инерционности и высокой потребляемой мощности изделий. В этой связи интерес представляет использование в качестве активного элемента тонких оксидных слоев. Целью данной работы было исследование газочувствительных свойств тонких слоев (100 нм) оксида никеля по отношению к парам некоторых веществ, являющихся широко распространенными бытовыми и промышленными загрязнителями (*n*-гексана, ацетона, этанола, бензола, *o*-ксилола, толуола и аммиака).

Тонкие слои оксида никеля осаждали методом химического осаждения из газовой фазы в реакционных системах  $(\text{EtCr})_2\text{Ni}-\text{O}_2-\text{Ar}$  и  $(\text{EtCr})_2\text{Ni}-\text{O}_3-\text{O}_2-\text{Ar}$ . Методика получения, а также влияние условий осаждения на строение формируемых покрытий приведены в [2]. Газочувствительные свойства оксида никеля изучались на примере четырех образцов с толщиной оксидного покрытия 100 нм, различающихся размером зерен. Количественной мерой изменения сигнала датчика при введении детектируемого вещества являлся отклик, который для детектируемых донорных газов определялся как отношение сопротивления датчика  $R_g$ , измеренного в присутствии детектируемого вещества, к сопротивлению в чистой модельной среде  $R$  при той же температуре, а для акцепторных газов использовалась обратное отношение.

Результаты предварительных экспериментов показали, что полученные структуры с пленками NiO позволяли при 520 К детектировать наличие в газовых средах *n*-гексана, этанола, бензола и аммиака, отклик датчика на введение паров ацетона, *o*-ксилола и толуола оказался в пределах погрешности измерений. Исследование зависимости

отклика от концентрации паров этанола при 550 К показало, что при увеличении количества паров в газовой среде от 7 до 55 Па происходило увеличение отклика от 1,6 до 3,2, что является одним из лучших показателей для нелегированных слоев оксида никеля [1]. Результаты исследования зависимости отклика от концентрации паров *n*-гексана при 550 К показало, что увеличение количества паров в газовой среде от 50 до 320 Па отклик увеличивался от 1,05 до 1,3. Полученные в рамках данной работы тонкие пленки NiO позволяли детектировать наличие паров *n*-гексана при более низкой температуре (500 ÷ 570 К) по сравнению с датчиками, описанными в литературе 570 ÷ 720 К [3], что указывает на потенциальную возможность снижения потребляемой мощности датчика по сравнению с аналогами, полученными по толстопленочной технологии. Результаты специальных экспериментов свидетельствовали о высокой стабильности во времени показаний датчиков на основе тонких слоев оксида никеля и возможности их использования во влажных средах.

1. Kim H. J., Lee J. H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: overview // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2014. – Т. 192. – С. 607-627.
2. A.S. Kondrateva, M. Mishin, A. Shakhmin, M. Baryshnikova, S.E. Alexandrov. Kinetic study of MOCVD of NiO films from bis-(ethylcyclopentadienyl) nickel // *PSS C*, 2015, Vol. 12, No. 7, p. 912-917.
3. Гавриленко М. А., Филатова Н. А., Бурметьева М. С. Сенсор на основе оксида никеля для определения углеводородов в воздухе // *Известия Томского политехнического университета*. – 2013. – Т. 322. – №. 3. – С. 42-44.

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРОШКА В4С МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ**

Панов В.С., Еремеева Ж.В., Лизунов А.И., Мякишева Л.В.,  
Мишунин Д.Ю., Апостолова Е.В.  
*НИТУ «МИСиС», Москва*  
*ПАО «МЗ», Электросталь*  
*artliz481@gmail.com*

Карбид бора является термодинамически устойчивым соединением, что в сочетании с его износостойкостью обуславливает возможность его применения в химическом машиностроении в качестве деталей различных агрегатов, работающих в контакте с агрессивными и

одновременно абразивными средами. Однако относительно высокая стоимость исходного сырья, а также во многом сложность получения плотноспеченных изделий из карбида бора в значительной степени ограничивает его широкое применение.

В качестве объекта исследования были использованы: порошок карбида бора  $B_4C$  полученный механосинтезом смесей сажи и бора аморфного, порошок  $B_4C$  полученный методом СВС, со средним размером частиц 2-10 мкм, методом восстановления углеродом с последующим дроблением и разломом, со средним размером частиц 150-250 мкм.

По стандартной технологии детали из порошка  $B_4C$  полученные методом восстановления углеродом с последующим дроблением и разломом, со средним размером частиц 150-250 мкм прессуют при давлении 400 МПа, с последующим спеканием 2250 °С в течение 8 часов.

Исследуемый процесс горячего прессования исследуемых порошков проходило на установке HPW 315/470-2200-1000-PS/TS. Навеска порошка загружается в графитовую пресс-форму с диаметром 20 мм, для образования надежного контакта между пресс-формой и пуансоном производится предварительная подпрессовка образцов усилием 100 кН. Затем пресс-форму помещают в вакуумную камеру установки. При помощи программируемого контроллера задается программа прессования и спекания образцов. Процесс контролируется в режиме реального времени. Процесс горячего прессования осуществлялся по следующим технологическим режимам: температура горячего прессования 2000±50°С, давление 700 кН.

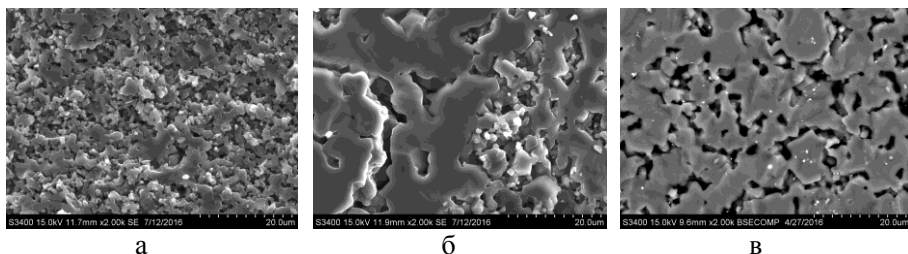


Рис.1 Микроструктура образцов  $B_4C$ , полученных горячим прессованием: а.  $B_4C$  полученный механосинтезом; б.  $B_4C$  полученный методом СВС; в.  $B_4C$  полученный методом восстановления углеродом

Фазовый состав полученных материалов определяли методом РФА и Рамановской спектроскопии, которые показали, что основными фазами полученных материалов являются  $B_4C$  и углерод.

Микроструктура полученных материалов из В4С исследовалась на сканирующем электронном микроскопе Hitachi S-3400N, представлена на рис.1. Наиболее равномерная и мелкозернистая структура наблюдается у наномодифицированного порошка В4С полученного механоситезом смесей сажи и бора аморфного.

*Работа выполнена в рамках проекта РФФИ 15-08-00231*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ЗАГРЯЗНЕНИЯ МИШЕНИ ПРИ МАГНЕТРОННО-ИОННОМ РЕАКТИВНОМ РАСПЫЛЕНИИ

Собольков А.В., Букарев И.М.

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
Владимир, alex.sobolkoff@yandex.ru*

Магнетронно-ионное реактивное распыление (МИРР) является перспективным методом получения наноструктурированных покрытий, обладающих высокими физико-механическими и трибологическими свойствами [1-3]. Такие покрытия находят применение для создания заданных эксплуатационных свойств рабочих поверхностей режущего и деформирующего инструмента, а также деталей машин. В процессе МИРР в вакуумной камере происходит взаимодействие ионов распыляемой металлической мишени и реактивного газа с последующим осаждением на подложку, при этом часть образовавшегося соединения осаждается на мишени в виде тонкой пленки (диэлектрика).

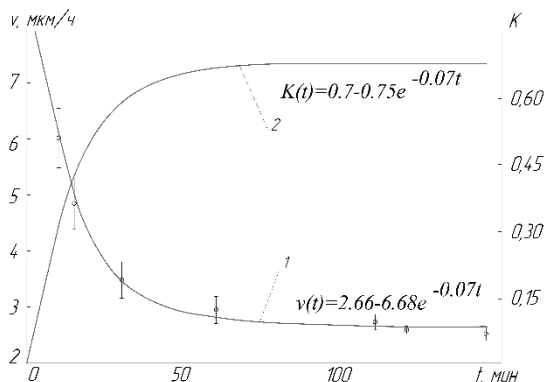


Рис. 1. Изменение  $v$  и  $K$  при МИРР

Наличие пленок диэлектрика на поверхности мишеней снижает эффективность магнетронной распылительной системы, вызывая пробой

и снижая скорость распыления [4,5]. Напыление покрытий  $\text{CrN}/\text{AlN}$  на подложки проводили на установке UNICOAT 600 SL. Режим напыления выбирали, руководствуясь данными работ [6,7].

Для определения изменения скорости роста покрытия ( $v$ ) в течение технологического процесса напыления, была проведена серия опытов, в ходе которых варьировали время осаждения покрытия в интервале 10...145 минут. Далее на полученных образцах определяли толщину покрытия и рассчитывали скорость их роста. На рис. 1 представлена графическая зависимость, отражающая изменение  $v$  (кривая 1) в течение процесса напыления. Полученные данные об изменении  $v$  покрытия позволили перейти к расчету коэффициента загрязнения мишени, который вычисляли с помощью выражения:  $K = (1 - v/v_0)$ , где  $v$  и  $v_0$  – текущая и начальная скорость роста покрытия соответственно. Полученные значения  $K$  (кривая 2) позволяют количественно оценить степень загрязнения мишени, и могут быть использованы для нахождения оптимальных параметров процесса реактивного распыления с помощью модели Берга или ее модификаций.

1. Aborkin A.V., Ryabkova V.V., Abramov D.V. Friction and Wear of Nitride and Carbide Coatings in Contact with Aluminum // Journal of Friction and Wear. 2013. V. 34. N. 4. P. 294–301.
2. Aborkin A.V., Ryabkova V.V., Elkin A.I. Deformation Curves for Multicomponent Nitride and Carbide Coatings // Journal of Friction and Wear. 2015. V. 36. N. 4. P. 273–279.
3. Аборкин А.В., Рябкова В.В., Сергеев А.В. Исследование трибологических свойств многослойных и многокомпонентных вакуумных ионно-плазменных покрытий // Трение и смазка в машинах и механизмах. 2012. № 5. С. 12-15.
4. Sproul W.D., Christie D.J., Carter D.C. Control of reactive sputtering processes // Thin Solid Films. 2005. V. 491. N. 1. P. 1-17.
5. Musel J., Baroch P., Vlček J., Nam K.H., Han J.G. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends // Thin Solid Films. 2005. V. 475. P. 208-218.
6. Букарев И.М., Аборкин А.В. Исследование свойств многослойных покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2012. № 5. С. 16-19.
7. Букарев И.М., Аборкин А.В. Влияние режима напыления на структуру и свойства многослойных нитридных покрытий // Упрочняющие технологии и покрытия. 2013. № 11. С. 33-38.



**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ДЕФОРМИРУЮЩЕГО  
ИНСТРУМЕНТА ПОСЛЕ КОМБИНИРОВАННОЙ ОБРАБОТКИ**

Собольков А.В., Бабин Д.М.

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых,  
Владимир, alex.sobolkoff@yandex.ru*

В качестве одного из перспективных сочетаний для создания заданных свойств рабочих поверхностей рабочего деформирующего инструмента можно рассматривать предварительную лазерную закалку и последующее напыление наноструктурированного покрытия. Лазерная закалка формирует приповерхностный слой (до 1 мм) с высокими значениями твердости и износостойкости [1-3]. Заданные свойства рабочей поверхности деформируемого инструмента определяет наносимое наноструктурированное покрытие, которое, в зависимости от типа, позволяет увеличить прочность, твердость, тепло- и износостойкость, фрикционные свойства [4-8].

Такой подход был применен на практике для создания заданных эксплуатационных свойств рабочих поверхностей вставок штампа для равноканального углового прессования, выполненных из стали 4X5МФС. После лазерной закалки без оплавления был сформирован приповерхностный слой с микротвердостью 720–740 HV и глубиной 0,8 мм. Далее на поверхности, подвергнутые лазерной закалке, было нанесено покрытие (AlSi,Cr)-C:H). Исследование механических свойств обработанных поверхностей показало высокие значения твердости (26 ГПа) и износостойкости (величина интенсивности объемного износа составляет  $3,3 \cdot 10^{-5}$  мм<sup>3</sup>/м). Далее, с помощью указанного штампа, было проведено прессование свинцовых заготовок. Усилие, возникающее при прессовании, измеряли с помощью динамометра. Установлено, что описанная выше комбинированная обработка позволяет снизить усилие прессования в 1,5 раза. Таким образом, полученные данные, позволяют говорить о перспективности применения технологии комбинированной обработки, включающей предварительную лазерную закалку и последующее напыление наноструктурированного покрытия для создания заданных эксплуатационных свойств рабочих поверхностей деформирующего инструмента.

1. Морозов В.В., Шлегель А.Н., Аборкин А.В. Эмпирические модели лазерного упрочнения рабочих кромок деталей формовых комплектов стеклоформирующих машин // Фундаментальные и прикладные проблемы техники и технологии, 2011. № 2. С.79-84.

2. Аборкин А.В., Ваганов В.Е., Климов Н.С., Коваленко Д.В., Соболев А.В. Обработка высокотемпературной импульсной плазмой и лазерным излучением для упрочнения поверхностного слоя штамповой стали // *Металлург*, 2016. № 7. С.88-92.
3. Аборкин А.В., Ваганов В.Е., Шлегель А.Н., Букарев И.М. Влияние лазерной заковки на микротвердость и качество поверхности штамповых сталей // *Металлург*, 2015. №7. С.56-61.
4. Букарев И.М., Аборкин А.В. Исследование свойств многослойных покрытий // *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2012. № 5. С.16-19.
5. Аборкин А.В., Рябкова В.В., Сергеев А.В. Исследование трибологических свойств многослойных и многокомпонентных вакуумных ионно-плазменных покрытий // *Трение и смазка в машинах и механизмах*, 2012. № 5. С.12-15.
6. Аборкин А.В., Рябкова В.В., Абрамов Д.В. Трение и износ нитридных и карбидных покрытий при контакте с алюминием // *Трение и износ*, 2013. №4. С.387-396.
7. Букарев И.М., Аборкин А.В. Влияние режима напыления на структуру и свойства многослойных нитридных покрытий // *Упрочняющие технологии и покрытия*, 2013. № 11. С.33-38.
8. Аборкин А.В., Рябкова В.В., Елкин А.И. Диаграммы деформирования многокомпонентных нитридных и карбидных покрытий // *Трение и износ*, 2015. №4. С.244-251.

## **СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АНОДНО-ТЕКСТУРИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ**

Кокатев А.Н., Яковлева Н.М., Чупахина Е.А., Васильев С.Г.

*Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск  
nelan-oxid@bk.ru*

Важной задачей является создание защитных покрытий на поверхности проводов ЛЭП, позволяющих избежать их обледенения в условиях низких температур и высокой влажности. Часто провода изготавливаются из алюминия и его сплавов, поэтому формирование гидрофобных (супергидрофобных) покрытий на их поверхности крайне актуально. Для этого необходимо создание развитой поверхности металла со структурными неоднородностями различного масштаба и последующее нанесение супергидрофобных органических полимеров [1]. Для многомодального структурирования поверхности металла используют различные методы, в том числе и электрохимическое анодирование. Поиск новых методик анодного текстурирования поверхности изделий из Al и его сплавов для создания супергидрофобных

покрытий с антиобледенительными свойствами является высокоактуальным.

В работе [2] было предложено применять для получения анодных оксидных пленок (АОП) с нерегулярной пористостью на поверхности алюминия анодирование в азотнокислом электролите. Было установлено, что при этом происходит формирование АОП с развитым микроструктурированным рельефом, что определяло хорошие адгезионные свойства к последующим покрытиям. Однако структура полученных в азотнокислом электролите АОП в нанометровом диапазоне не была исследована. В соответствии с этим, целью настоящей работы являлось получение оксидных пленок в азотнокислом растворе с последующим изучением структуры поверхности в наномасштабе. Объекты исследования были приготовлены из алюминиевой фольги (А99). Анодирование осуществлялось в водном растворе 10М (48%)  $\text{HNO}_3$  при различных плотностях тока в диапазоне  $j_a = (10-100) \text{ мА/см}^2$  в течение 1-10 минут. Рельеф поверхности АОП исследовался методом атомной силовой микроскопии (АСМ) на СЗМ "Солвер Некст". Было установлено, что при  $j_a = 100 \text{ мА/см}^2$  наибольшая толщина анодной пленки ( $\delta \approx 4 \text{ мкм}$ ) достигается уже через 2-3 мин после начала процесса. Исследование методом полуконтактной АСМ показало, что после анодирования на поверхности Al присутствуют нерегулярно распределенные по поверхности неоднородности с размерами от 0.3 до 3 мкм, что хорошо согласуются с полученными ранее данными СЭМ [1]. Более тонкое АСМ-исследование поверхности показало, что выявленные микрон неоднородности, в свою очередь, представляют собой совокупность фрагментов размером от 50 до 100 нм. Таким образом, кратковременное (5 мин.) анодное текстурирование поверхности Al фольги в растворе 10М  $\text{HNO}_3$  приводит к формированию оксидного слоя с многомодальной шероховатостью, характеризующегося присутствием неоднородностей, как микро-, так и нанометрового размера.

Измерения контактного угла смачивания анодированных образцов показали, что поверхность супергидрофильна и обеспечивает хорошую адгезию гидрофобизирующего агента, в качестве которого была использована фторкарбоновая смола. Было установлено, что нанесение фторкарбоновой смолы на анодно-текстурированную поверхность увеличивает контактный угол до величины порядка  $140^\circ$ - $150^\circ$ . Таким образом, показано, что применение установленных оптимальных параметров анодного структурирования алюминия в азотнокислом электролите приводит к формированию на поверхности покрытия с гидрофильными свойствами, последующая обработка которого

гидрофобной жидкостью создает поверхность с водоотталкивающими свойствами.

*Работа выполнена при поддержке Программы стратегического развития ПетрГУ по развитию научно-исследовательской деятельности на 2012-2016 г.*

1. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Успехи химии. 77 (7), 619 (2008).
2. Yakovleva N.M., Anicai L., Yakovlev A.N. et. al. // Thin Solid Films. 416, 16 (2002).

## ДИАГНОСТИКА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В 2D ТОПОЛОГИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ИЗОЛЯТОРЕ TlSbS<sub>2</sub>

Асадов С.М.<sup>1</sup>, Мустафаева С.Н.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа и неорганической химии НАНА, Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Институт физики НАНА, Баку, Азербайджан  
salim7777@gmail.com, solmust@gmail.com

В слоистом монокристалле TlSbS<sub>2</sub> исследована частотная дисперсия тангенса угла диэлектрических потерь ( $\tan \delta$ ), действительной ( $\varepsilon'$ ) и мнимой ( $\varepsilon''$ ) составляющих комплексной диэлектрической проницаемости и  $ac$ -проводимости ( $\sigma_{ac}$ ) поперек слоев. Как показали эксперименты обе составляющие диэлектрической проницаемости претерпевают значительную частотную дисперсию, носящую релаксационный характер. По мере увеличения частоты от  $5 \times 10^4$  до  $3.5 \times 10^7$  Гц значение  $\varepsilon'$  уменьшалось от 9.72 до 6.33, а значение  $\varepsilon''$  уменьшалось почти на один порядок – от 1.45 до 0.17.

Установлено, что в 2D монокристалле TlSbS<sub>2</sub> тангенс угла диэлектрических потерь гиперболически уменьшается с ростом частоты переменного электрического поля, что свидетельствует в пользу того, что основным типом диэлектрических потерь являются потери на электропроводность.

Обнаружено, что в области частот  $5 \times 10^4$ – $6 \times 10^6$  Гц проводимость на переменном токе ( $\sigma_{ac}$ ) подчиняется закономерности  $\sigma_{ac} \sim f^{0.6}$ , а при  $f > 6 \times 10^6$   $\sigma_{ac} \sim f^{0.8}$ , что характерно для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям (N. Mott):

$$\sigma_{ac}(f) = (\pi^3 / 96) e^2 k T N_F^2 a^5 f [\ln(v_{ph} / f)]^4 \quad (1)$$

где  $e$  – заряд электрона;  $k$  – постоянная Больцмана;  $N_F$  – плотность состояний вблизи уровня Ферми;  $f = 1/\alpha$  – радиус локализации;  $\alpha$  – постоянная спада волновой функции локализованного носителя заряда  $\psi \sim e^{-\alpha r}$ ;  $\nu_{ph}$  – фононная частота. Используя формулу (1) по экспериментально найденным значениям  $\sigma_{ac}(f)$  вычислили плотность состояний на уровне Ферми. Вычисленное значение  $N_F$  для кристалла  $\text{TiSbS}_2$  составляло  $N_F = 9.6 \times 10^{18} \text{ эВ}^{-1} \cdot \text{см}^{-3}$ . При вычислениях  $N_F$  значение  $\nu_{ph}$  взято равным  $10^{12}$  Гц. По теории прыжковой проводимости на переменном токе среднее расстояние прыжков ( $R$ ) определяется по следующей формуле

$$R = (1/2\alpha) \cdot \ln(\nu_{ph} / f). \quad (2)$$

Вычисленное по формуле (2) значение  $R$  для кристалла  $\text{TiSbS}_2$  составляло 84 Å. Это значение  $R$  примерно в 6 раз превышает среднее расстояние между центрами локализации носителей заряда в  $\text{TiSbS}_2$ . Значение  $R$  позволило по формуле:  $t^{-1} = \nu_{ph} \cdot \exp(-2\alpha R)$  определить среднее время прыжков в монокристалле  $\text{TiSbS}_2$ :  $t = 1.7 \times 10^{-7}$  с. По формуле Мотта  $\Delta E = 3/2\pi R^3 \cdot N_F$  в  $\text{TiSbS}_2$  оценен энергетический разброс локализованных вблизи уровня Ферми состояний:  $\Delta E = 84$  мэВ. По формуле:  $N_t = N_F \cdot \Delta E$  определена концентрация глубоких ловушек в  $\text{TiSbS}_2$ , ответственных за ас-проводимость:  $N_t = 8.1 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

## СОДЕРЖАНИЕ

|                                                                                                                                                                                                                           |                        |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------|
| <b>ПЛЕНАРНЫЕ ДОКЛАДЫ .....</b>                                                                                                                                                                                            | <b>7</b>               |
| МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ TiC, TaC, HfC ДЛЯ ПОСЛЕДУЮЩЕГО РАДИАЦИОННОГО СПЕКАНИЯ<br><i>Ляхов Н.З., Григорьева Т.Ф. ....</i>                                                                                 | <i>8</i>               |
| ПЕРСПЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ<br><i>Алымов М.И. ....</i>                                                                                                           | <i>9</i>               |
| МОРФОЛОГИЧЕСКИЙ ДИЗАЙН ПЛАЗМОННЫХ СТРУКТУР<br><i>Гудилин Е.А., Семенова А.А., Веселова И.А., Еремина О.Е., ....</i><br><i>Браже Н.А., Максимов Г.В. ....</i>                                                              | <i>11</i><br><i>11</i> |
| ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ И УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОРОШКОВ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ<br><i>Леонтьев Л.И., Костылев В.А., Лисин В.Л., Старостин С.П., Петрова С.А. ....</i> | <i>12</i>              |
| ЛОКАЛЬНАЯ ПЛАСТИЧНОСТЬ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С КЛАСТЕРНОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ СТРУКТУРЫ<br><i>Иевлев В.М. ....</i>                                                                                                           | <i>13</i>              |
| ОБЪЕМНЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МЕТАЛЛЫ И СПЛАВЫ С ПОВЫШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ ДЛЯ ИННОВАЦИОННЫХ ПРИМЕНЕНИЙ<br><i>Валиев Р.З. ....</i>                                                                                                | <i>14</i>              |
| ФОРМИРОВАНИЕ САМООРГАНИЗОВАННЫХ НАНОДОМЕННЫХ СТРУКТУР В СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКАХ ПРИ ПЕРЕКЛЮЧЕНИИ ПОЛЯРИЗАЦИИ В СИЛЬНОНЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ<br><i>Шур В.Я. ....</i>                                                             | <i>15</i>              |
| ПРЕЦИЗИОННЫЙ КОНТРОЛЬ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ИНКАПСУЛИРОВАННЫХ ОДНОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК<br><i>Елисеев А.А., Лукашин А.В. ....</i>                                                                                 | <i>17</i>              |
| СТРУКТУРА, ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ МЕТАЛЛ-УГЛЕРОД<br><i>Ситников А.В., Калинин Ю.Е., Алешников А.А., Рыжкова Г.С. ....</i>                                                                          | <i>19</i>              |
| <b>СЕКЦИЯ 1 ФУНДАМЕНТАЛЬНЫЕ ОСНОВЫ СИНТЕЗА НАНОПОРОШКОВ.....</b>                                                                                                                                                          | <b>21</b>              |
| <b>УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ</b>                                                                                                                                                                                                     |                        |
| КОНЦЕПЦИИ СИНТЕЗА НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ В ПЛАЗМЕ ВЧ РАЗРЯДА<br><i>Чурилов Г.Н. ....</i>                                                                                                                                  | <i>22</i>              |

ОСОБЕННОСТИ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ ДИБОРИДА МАГНИЯ  
В РЕЖИМЕ ТЕПЛОВОГО ВЗРЫВАПотанин А.Ю., Ковалев Д.Ю., Погосев Ю.С., Левашов Е.А. ..... 24МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ,  
НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МОНОАЛЮМИНАТОВ ЛИТИЯИсупов В.П., Еремина Н.В., Бородулина И.А., Герасимов К.Б., Булина Н.В. ..... 26ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В ФАКЕЛЕ  
ВОЗДУШНОЙ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ИНДУКЦИОННОЙ ПЛАЗМЫЛисафин А.Е., Богданов Н.Ю., Горбаненко В.М., Горбаненко М.А., Новиков И.Н. ..... 27НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ОКСИДА НИКЕЛЯ  
РАСПЫЛИТЕЛЬНЫМ ПИРОЛИЗОМ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИПенязьков О.Г., Саверченко В.И., Фисенко С.П., Ходыко Ю.А. ..... 29СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЧАСТИЦ НА ОСНОВЕ ОКСИДНЫХ И  
ГИДРОКСИДНЫХ ФАЗ АЛЮМИНИЯ ИЗ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ  
НАНОПОРОШКОВЛожкомоев А.С., Казанцев С.О. ..... 30ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ ГАФНАТА  
ДИСПРОЗИЯ И НЕЙТРОНОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ  
ОСНОВЕПетрунин В.Ф., Коровин С.А. ..... 32ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МАГНИИТЕРМИЧЕСКИХ НАНОПОРОШКОВ Nb,  
Ta, Mo и WОрлов В.М., Колосов В.Н., Крыжанов М.В. ..... 33СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ  $\text{TiO}_2\text{-WO}_3$   
НАНОЧАСТИЦПячин С.А., Карпович Н.Ф., Зайцев А.В., Макаревич К.С., Бурков А.А.,  
Устинов А.Ю. ..... 35КОМПОЗИТЫ Fe /  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ДЛЯ МАГНИТНО-АБРАЗИВНЫХ МАТЕРИАЛОВГригорьева Т.Ф., Киселева Т.Ю., Ковалева С.А., Ворсина И.А., Анчаров А.И.,  
Восмериков С.В., Девяткина Е.Т., Ляхов Н.З. ..... 37ОСОБЕННОСТИ ЗАТВЕРДЕВАНИЯ РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-TM-Nd-  
REM-W ПРИ ЗАКАЛКЕ ИЗ ЖИДКОГО СОСТОЯНИЯ МЕТОДОМ ГАЗОВОГО  
РАСПЫЛЕНИЯ СТРУИ РАСПЛАВАСавин В.В., Савина Л.А. ..... 38СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ СИСТЕМЫ Al-O-N ДЛЯ СОЗДАНИЯ  
ВЫСОКОПРОЧНОЙ ПРОЗРАЧНОЙ КЕРАМИКИСамохин А.В., Астахов А.Г., Алексеев Н.В., Синайский М.А.,  
Пахило-Дарьял И.О., Цветков Ю.В. ..... 39О РАЗМЕРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ВЕРОЯТНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ  
ВАКАНСИИ И КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФУЗИИ В НАНОКРИСТАЛЛЕМагомедов М.Н. ..... 41

|                                                                                                                                                           |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ<br>НАНОЖИДКОСТИ<br><i>Гусейнов Г.Г.</i> .....                                                             | 42 |
| АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ<br>НАНОРАЗМЕРНЫХ КАПЕЛЬ ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ РАЗРУШЕНИИ<br>РАСПЛАВОВ МЕТАЛЛОВ<br><i>Майер П.Н., Майер А.Е.</i> ..... | 44 |

#### СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| РОЛЬ ГОМОГЕННОЙ НУКЛЕАЦИИ ПАРОВ УГЛЕРОДА ПРИ СИНТЕЗЕ<br>ГРАФЕНА В ПЛАЗМОСТРУЙНОМ РЕАКТОРЕ<br><i>Амиров Р.Х., Киселев В.И., Шавелкина М.Б., Шаталова Т.Б.</i> .....                                                                                                                                     | 45 |
| ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР МЕТОДОМ<br>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ<br><i>Куриганова А.Б., Леонтьев И.Н., Гребенюк Т.И., Смирнова Н.В.</i> .....                                                                                                                                               | 46 |
| ОБ УРАВНЕНИИ СОСТОЯНИЯ НАНОКРИСТАЛЛА<br><i>Магомедов М.Н.</i> .....                                                                                                                                                                                                                                    | 48 |
| О СОСТОЯНИИ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ<br>НАНОЖИДКОСТЕЙ<br><i>Гусейнов Г.Г.</i> .....                                                                                                                                                                                                               | 50 |
| ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО $ZrO_2$ ПРИ<br>ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ<br><i>Трефилова А.Н., Просвирова А.О., Семенова Ю.Н., Хейфец О.Л.</i> .....                                                                                                                                               | 51 |
| ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ НАНОПОРОШКОВ $TiO_2$ РАЗНОЙ<br>МОРФОЛОГИИ<br><i>Карпович Н.Ф., Пугачевский М.А.</i> .....                                                                                                                                                                                       | 53 |
| СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ МЕТАЛЛОВ И<br>МЕТАЛЛОКЕРАМИКИ ПУТЕМ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ<br>В РАСТВОРАХ<br><i>Подболотов К.Б., Хорт А.А.</i> .....                                                                                                                                            | 54 |
| МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ МОРФОЛОГИЕЙ И РАЗМЕРНОСТЬЮ<br>СУБМИКРОКРИСТАЛЛОВ ПОЛИМЕРНОГО $Tb(Priv)_3\}_n$ В СРЕДЕ<br>СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА<br><i>Фомина И.Г., Михин А.А., Герасимова В.И., Заворотный Ю.С.,<br/>Кротова Л.И., Мишаков Г.В., Попов В.К., Багратавицли В.Н., Еременко И.Л.</i> ..... | 56 |
| ВЛИЯНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА СДВИГОВОГО СЦЕПЛЕНИЯ И<br>КОЭФФИЦИЕНТА МЕЖЧАСТИЧНОГО ТРЕНИЯ<br>НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ НА<br>СВОЙСТВА КЕРАМИКИ<br><i>Чайка Э.В.</i> .....                                                                                                                  | 57 |



МЕХАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Ворсина И.А., Григорьева Т.Ф., Девяткина Е.Т., Удалова Т.А., Восмерилов С.В., Ляхов Н.З. .... 59

ФОРМИРОВАНИЕ МЕХАНОКОМПОЗИТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ МЕТАЛЛОВ Cu-Zr, Cu-Ti

Григорьева Т.Ф., Восмерилов С.В., Ворсина И.А., Удалова Т.А., Девяткина Е.Т., Ковалева С.А., Ляхов Н.З. .... 60

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОПОРОШКОВ НИТРИДОВ АЛЮМИНИЯ

Альмов М.И., Тихомиров С.А., Тарасов О.Д., Пахило-Дарьял И.О. .... 62

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИК И ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ КАРБИДА ВОЛЬФРАМА ИЗ НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Болдин М.С., Нохрин А.В., Сахаров Н.В., Чувильдеев В.Н., Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Шотин С.В., Трушин В.Н., Смирнова Е.С., Попов А.А., Ланцев Е.А. .... 63

МЕХАНИЗМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ГАЗОВОГО АЗОТИРОВАНИЯ НАНО- И МИКРОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА

Альмов М.И., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г., Зеленский В.А., Трегубова И.В. .... 65

МАГНИТНЫЕ ГИСТЕРЕЗИСНЫЕ СВОЙСТВА ПОРОШКОВ МАГНИТОТВЕРДОГО СПЛАВА MnAlC

Альмов М.И., Миляев И.М., Зеленский В.А., Юсупов В.С., Анкудинов А.Б., Миляев А.И. .... 66

ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ЧАСТИЦ СЕРЕБРА В РАСТВОРАХ  $\text{AgNO}_3$  С РАЗНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ pH

Альмов М.И., Анкудинов А.Б., Гнедовец А.Г., Зеленский В.А., Трегубова И.В. .... 68

КОРУНДОВАЯ КЕРАМИКА, ПОЛУЧЕННАЯ ИЗ НАНОЧАСТИЦ ГИДРОКСИДА И ОКСИДА АЛЮМИНИЯ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ФОРМОВАНИЯ

Берш А.В., Беляков А.В., Мазалов Д.Ю., Соловьев С.А., Судник Л.В., Федотов А.В. .... 69

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ЧАСТИЧНОЙ ПАССИВАЦИИ НАНОПОРОШКОВ ЖЕЛЕЗА НА ИХ ВОСПЛАМЕНЕНИЕ И ГОРЕНИЕ НА ВОЗДУХЕ

Альмов М.И., Анкудинов А.Б., Зеленский В.А., Рубцов Н.М., Сеплярский Б.С. .... 71

СТРУКТУРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ЦЕМЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НАНОДОБАВКАМИ ТЕХНОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Гурьянов А.М., Лебедев В.М., Лебедев В.Т. .... 72

**МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ**  
**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

|                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| СИНТЕЗ ФУЛЛЕРЕНОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В СОЗДАНИИ<br>КОМПОЗИЦИОННЫХ МОРОЗОУСТОЙЧИВЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ<br>МАТЕРИАЛОВ<br><i>Цыренов Б.О., Смирнягина Н.Н., Дашеев Д.Э., Халтаров З.М.</i> .....                                | 74 |
| ВЫСОКОПРОИЗВОДИТЕЛЬНЫЙ СИНТЕЗ АЭРОЗОЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ<br>ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ В ИМПУЛЬСНО-ПЕРИОДИЧЕСКОМ<br>МНОГОАЗОРНОМ ГАЗОРАЗРЯДНОМ ГЕНЕРАТОРЕ<br><i>Ефимов А.А., Лизунова А.А., Мыльников Д.А., Иванов В.В.</i> ..... | 75 |
| ВЛИЯНИЕ ПРИРОДНЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ<br>НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ $Fe_3O_4$<br><i>Анучина М.М., Кривцов Г.Г., Макунин А.В., Овченков Е.А., Панкратов Д.А.</i> .....                                        | 77 |
| РЕГУЛИРОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОПОРОШКОВ ТУГОПОЛАВКИХ<br>КАРБИДОВ<br><i>Благовещенский Ю.В., Исаева Н.В., Мельник Ю.И., Благовещенская Н.В.</i> .....                                                                     | 78 |
| ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТА С НАНОРАЗМЕРНЫМИ ВКЛЮЧЕНИЯМИ $Al_3Ti$<br>НА ОСНОВЕ СИЛУМИНА АК12М2МгН<br><i>Комаров А.И., Комарова В.И., Орда Д.В.</i> .....                                                                    | 80 |
| ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ НАНОПОРОШКОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ПОТОКАХ<br>ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ<br><i>Синайский М.А., Самохин А.В., Алексеев Н.В., Кирпичёв Д.Е., Литвинова И.С.,<br/>Цветков Ю.В.</i> .....                             | 82 |
| КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НАНОКЛАСТЕРОВ<br>ЗОЛОТА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ЛИГАНДАМИ<br><i>Никитина Н.А., Голосная М.Н., Пичугина Д.А., Кузьменко Н.Е.</i> .....                                           | 83 |
| ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ $Li^+$ -ДОПИРОВАННОГО<br>ПИЛЛАРНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА<br><i>Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Карасев Н.С.</i> .....                                                                        | 85 |
| СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ В СИСТЕМЕ Cu-Pd<br><i>Попов А.А., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В.</i> .....                                                                                                           | 86 |
| «ЗЕЛЁНЫЙ» СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОКА<br>ЛИМОНА: РОЛЬ pH<br><i>Полякова Н.Ю.</i> .....                                                                                                           | 88 |
| ПРИМЕНЕНИЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛеной ХИМИИ» К СИНТЕЗУ<br>ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА<br>КАДМИЯ<br><i>Митрофанов А.А., Оленева П.А.</i> .....                                                       | 89 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И МОРФОЛОГИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ В<br>ПРОЦЕССЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ $Y_2(C_2O_4)_3 \cdot 10H_2O$<br><i>Грибов П.А., Матвиенко А.А.</i> .....                                                 | 90 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ТЕКСТУРНЫЕ<br>ХАРАКТЕРИСТИКИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ, ПОЛУЧАЕМОГО ПРИ<br>ТЕРМИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ $\text{Ce}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$<br><i>Масленников Д.В., Матвиенко А.А., Сидельников А.А., Чижик С.А.</i> ..... | 91 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ<br>УГЛЕРОДНЫХ КОНДЕНСАТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ С ВВЕДЕНИЕМ Ni И БЕЗ<br>ВВЕДЕНИЯ Ni<br><i>Николаев Н.С., Черпахин А.В., Дудник А.И., Чурилов Г.Н.</i> ..... | 92 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                   |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННЫХ СВОЙСТВ ЧАСТИЦ $\text{ZnO}$ В РАСТВОРЕ<br>АМИНОУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ<br><i>Папина Ю.В., Годымчук А.Ю.</i> ..... | 94 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| МЕХАНИЗМ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ И НАНОСТРУКТУРНЫХ<br>ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ ВОДОЙ<br><i>Шайтура Н.С., Ларичев М.Н., Ларичева О.О., Школьников Е.И.</i> ..... | 95 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

**МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ**  
**СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

|                                                                                                                                                   |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СПЕКАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ<br>ДИСИЛИЦИДА ТИТАНА<br><i>Ковалевский А.А., Комар О.М., Котов Д.А., Гранько С.В.</i> ..... | 97 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                             |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ПОРОШОК ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ РЕЗОРБИРУЕМОЙ<br>КЕРАМИКИ<br><i>Казакова Г.К., Сафронова Т.В., Путляев В.И.</i> ..... | 98 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|

|                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ГЕКСАФЕРРИТЫ $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{Fe}_{12-x}\text{Al}_x\text{O}_{19}$ С РЕКОРДНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ<br>КОЭРЦИТИВНОЙ СИЛЫ<br><i>Горбачев Е.А., Трусов Л.А., Митрофанова Е.С., Зайцев Д.Д., Росляков И.В.,<br/>Казин П.Е.</i> ..... | 100 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ, ПОЛУЧЕННЫХ С<br>ПОМОЩЬЮ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ<br><i>Волокитин О.Г., Шеховцов В.В., Гафаров Р.Е.</i> ..... | 101 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ОКСИДА ТИТАНА (IV) НА ФОРМИРОВАНИЕ<br>ГИДРОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК СО СТРУКТУРОЙ ХРИЗОТИЛА<br><i>Масленникова Т.П., Гатина Э.Н., Пивоварова Л.Н.</i> ..... | 103 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ,<br>ПОЛУЧЕННОГО НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ УСТАНОВКЕ В УСЛОВИЯХ<br>МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ В<br>НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ<br><i>Амбарян Г.Н., Власкин М.С., Жук А.З., Школьников Е.И.</i> ..... | 104 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ В СИСТЕМЕ ФОСФАТЫ<br>КАЛЬЦИЯ – ФОСФАТЫ МАГНИЯ<br><i>Гольдберг М.А., Смирнов В.В., Антонова О.С., Коновалов А.А., Смирнов С.В.,<br/>Баринов С.М.</i> ..... | 106 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ $(\text{NH}_4)_2\text{V}_3\text{O}_8$ И ЕГО ИОНОСЕЛЕКТИВНЫЕ СВОЙСТВА<br><i>Городецкий Р.С., Подвальная Н.В., Захарова Г.С.</i> .....                                                                       | 107 |
| НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ СИНТЕЗ СТРЕЖНЕВЫХ СТРУКТУР КАРБИДА КРЕМНИЯ<br><i>Калашиников А.В., Тучин А.В., Битюцкая Л.А.</i> .....                                                                                                                     | 108 |
| ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ФЕРРИТА НЕОДИМА В УСЛОВИЯХ ГЛИЦИН-НИТРАТНОГО ГОРЕНИЯ<br><i>Карпов О.Н., Тугова Е.А., Панчук В.В.</i> .....                                                                                      | 110 |
| СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ПРОПИОНАТА КАЛЬЦИЯ И ФОСФАТОВ АММОНИЯ<br><i>Киселев А.С., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кукуева Е.В., Кнотько А.В.</i> .....                                                                | 111 |
| ПОЛУЧЕНИЕ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ КРЕМНИЯ МЕТОДОМ МЕХАНОХИМИИ ДЛЯ БЫСТРОГОРЯЩЕГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА<br><i>Корзун К.А., Ковалевский А.А., Комар О.М., Котов Д.А.</i> .....                                                                        | 113 |
| ИНДИВИДУАЛЬНЫЕ И НАНЕСЕННЫЕ ПОЛИОЛЬНЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ КОБАЛЬТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ<br><i>Котельникова С.В., Суслонов В.В., Осмоловская О.М., Осмоловский М.Г.</i> .....                                                     | 115 |
| СИНТЕЗ КОЛЛОИДНЫХ КВАНТОВЫХ ТОЧЕК НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА КАДИМИЯ<br><i>Оленева П.А., Митрофанов А.А.</i> .....                                                                                                                                    | 116 |
| СИНТЕЗ НАНОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ГИДРИДА ТИТАНА ЛЕВИТАЦИОННО-СТРУЙНЫМ МЕТОДОМ: МЕТОДИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ<br><i>Сафронова О.А., Жигач А.Н., Лейпунский И.О., Кусков М.Л., Афанасенкова Е.С., Березкина Н.Г., Кудров Б.В.</i> ..... | 117 |
| СИНТЕЗ НАНО- И МИКРОЧАСТИЦ ДИСУЛЬФИДОВ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА ПИРОЛИЗОМ АЭРОЗОЛЕЙ<br><i>Александров С.Е., Филатов К.Д., Тюриков К.С.</i> .....                                                                                                 | 119 |
| ИЗУЧЕНИЕ ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ВОДНОГО РАСТВОРА НАНОПОРОШКОВ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ С РАЗЛИЧНЫМ СООТНОШЕНИЕМ Са/Р<br><i>Табачников Э.В., Кнотько А.В.</i> .....                                                                                              | 120 |
| НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОРОШКИ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ<br><i>Путляев В.И., Ларионов Д.С., Кузина М.А., Климашина Е.С., Евдокимов П.В.</i> .....                                                                      | 121 |
| ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТА СТРОНЦИЯ ПОКРЫТИЯМИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ<br><i>Анохин Е.О., Трусов Л.А., Елисеев А.А., Слепцова А.Е., Казин П.Е.</i> .....                                                                        | 123 |
| САМООРГАНИЗАЦИЯ В КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ МАГНИТОТВЕРДЫХ НАНОЧАСТИЦ ГЕКСАФЕРРИТОВ<br><i>Елисеев А.А., Васильев А.В., Трусов Л.А., Анохин Е.А., Казин П.Е.</i> .....                                                                    | 124 |

|                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ОКСИДНЫЕ СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ<br>ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ДОПИРОВАННЫЕ ЛАНТАНОИДАМИ<br><i>Сияявка Е.С., Митрофанов А.А.</i> ..... | 126 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>СЕКЦИЯ 2 НАНОСТРУКТУРНЫЕ ПЛЕНКИ И ПОКРЫТИЯ В<br/>КОНСТРУКЦИОННЫХ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ</b> ..... | 127 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

#### УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

|                                                                                                                                                                                                                              |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ<br>ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С КВАЗИКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ<br><i>Цетлин М.Б., Головкова Е.А., Теплов А.А., Белоусов С.И., Чвалун С.Н.,<br/>Голубев Е.К., Пичур Е.Б.</i> ..... | 128 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СИНТЕЗ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ ПЛЕНОК ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ<br><i>Иевлев В.М., Костюченко А.В., Солдатенко С.А.</i> ..... | 129 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ,<br>МОДИФИЦИРОВАННЫХ ШАРИКОВОЙ ОБКАТКОЙ<br><i>Класен Н.В., Класен Е.Н., Кобелев Н.П., Колыванов Е.Л., Мышляев М.М.,<br/>Клубович В.В., Кулак М.М., Суров В.А.</i> ..... | 131 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ТВЕРДЫЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ С ДОБАВКАМИ<br>СЕРЕБРА ДЛЯ ЭКСПЛУАТАЦИИ В ШИРОКОМ ДИАПАЗОНЕ ТЕМПЕРАТУР<br><i>Бондарев А.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А., Штанский Д.В.</i> ..... | 132 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СИНТЕЗ И ПРАКТИЧЕСКОЕ ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ<br>КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ-ОРИЕНТАНТОВ<br><i>Левченко В.А., Буяновский И.А., Большаков А.Н., Матвеев В.Н.</i> ..... | 133 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| НАНОСТРУКТУРНЫЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ ПОКРЫТИЯ Mo-Si-B С<br>ВЫСОКОЙ ЖАРОСТОЙКОСТЬЮ В ТЕМПЕРАТУРНОМ ДИАПАЗОНЕ 1000-<br>1700 <sup>0</sup> С<br><i>Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Швындина Н.В., Штанский Д.В., Левашов Е.А.</i> ..... | 135 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ЛЕГИРОВАННЫЕ АЛМАЗОПОДОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ<br>ВАКУУМНЫМИ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ –<br>ТРИБОЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ И НАНОКОМПОЗИТНАЯ СТРУКТУРА<br><i>Хрущев М.М., Марченко Е.А., Левин И.С.</i> ..... | 136 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК КАРБОНИТРИДА БОРА,<br>ИЗМЕРЕННЫЕ МЕТОДАМИ ИЗГИБА ПОДЛОЖКИ И<br>НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ<br><i>Шаяпов В.Р., Меренков И.С., Хомяков М.Н.</i> ..... | 138 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ЭЛЕКТРОННОМИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ<br>ПРИПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ПОСЛЕ<br>ФЕМТОСЕКУНДНОГО ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ<br><i>Голосов Е.В., Колобов Ю.Р., Жидков М.В., Колобова А.Ю., Кудряшов С.И.,<br/>Макаров С.В., Ионин А.А., Лигачев А.Е.</i> ..... | 139 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ТОНКОПЛЕНОЧНЫЕ НАНОКЛАСТЕРНЫЕ СТРУКТУРЫ С УПРАВЛЯЕМОЙ<br>ТОПОЛОГИЕЙ, ИНДУЦИРОВАННЫЕ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ НА<br>ПОВЕРХНОСТИ ТВЕРДЫХ ТЕЛ; ВЕРИФИКАЦИЯ КВАНТОВЫХ<br>СОСТОЯНИЙ В ЭЛЕКТРОПРОВОДИМОСТИ<br><i>Аракелян С.М., Кучерик А.О., Кутровская С.В., Осипов А.В., Скрябин И.О.</i> .....                                    | 141 |
| ЭЛЕКТРОИСКРОВОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МАХ-ФАЗ<br><i>Замулаева Е.И., Левашов Е.А., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.</i> .....                                                                                                                                                                                                 | 142 |
| СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТНЫХ Ti-Ta СПЛАВОВ НА ПОДЛОЖКЕ ИЗ<br>НИКЕЛИДА ТИТАНА, СФОРМИРОВАННЫХ ПУТЕМ ЧЕРЕДОВАНИЯ<br>ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ И ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ<br><i>Мейснер Л.Л., Марков А.Б., Ротштейн В.П., Мейснер С.Н., Озур Е.Г.,<br/>Яковлев Е.В., Полетика Т.М., Гирсова С.Л., Семин В.О., Миронов Ю.П.</i> ..... | 144 |
| НАНОФОТОХРОМИЗМ ОРГАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ<br><i>Барачевский В.А.</i> .....                                                                                                                                                                                                                                                       | 145 |
| ПЛЕНКИ СУЛЬФИДОВ ОЛОВА И МЕДИ В ГЕТЕРОСТРУКТУРАХ НА<br>ОСНОВЕ ОКСИДОВ ДЛЯ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ<br><i>Буданов А.В., Власов Ю.Н., Домашевская Э.П., Руднев Е.В., Рябцев С.В.</i> .....                                                                                                                                        | 147 |
| ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР Sb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> И ДРУГИХ ФАЗ СИСТЕМЫ Sb-Te<br>ПАРОФАЗНОЙ ЭПИТАКСИЕЙ ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ<br>СОЕДИНЕНИЙ<br><i>Кузнецов П.И., Якуцева Г.Г., Лузанов В.А., Житов В.А., Захаров Л.Ю.</i> .....                                                                                     | 148 |
| СИНТЕЗ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ НАНОУГЛЕРОДНЫХ<br>СТРУКТУР МЕТОДОМ ГАЗОПИРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ<br>ЦИКЛОГЕКСАНА С ФЕРРОЦЕНОМ<br><i>Макунин А.В., Чеченин Н.Г., Воробьева Е.А.</i> .....                                                                                                                          | 150 |
| ПРИМЕНЕНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК, СИНТЕЗИРУЕМЫХ В<br>КАТАЛИТИЧЕСКОМ КИПЯЩЕМ СЛОЕ, ДЛЯ СОЗДАНИЯ<br>РАДИОПОГЛОЩАЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ<br><i>Карпович В.А., Волынец Г.И., Рабинович О.С., Циценко (Блинова) А.Н.,<br/>Малиновский А.И.</i> .....                                                                                    | 151 |
| СВЯЗЬ МЕЖДУ ФЕРРОМАГНИТНЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ И<br>СОСТАВОМ НАНОРАЗМЕРНЫХ КРИСТАЛЛИТОВ В ПОРАХ ОКСИДНЫХ<br>ПОКРЫТИЙ<br><i>Руднев В.С., Адигамова М.В., Лукиянчук И.В., Морозова В.П.</i> .....                                                                                                                              | 153 |
| НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЕНКИ ОКСИДА ПАЛЛАДИЯ ДЛЯ<br>ДЕТЕКТИРОВАНИЯ ТОКСИЧНЫХ ГАЗОВ С ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ<br>СВОЙСТВАМИ<br><i>Иевлев В.М., Рябцев С.В., Самойлов А.М., Солдатенко С.А., Шапошник А.В.</i> .....                                                                                                                    | 154 |
| СОЗДАНИЕ УГЛЕВОДОРОДНОЙ НАНОПЛЕНКИ НА СТЕКЛЕ КУ–1<br>ИЗЛУЧЕНИЕМ KrF–ЛАЗЕРА<br><i>Сергеев П.Б., Грасюк А.З., Морозов Н.В., Кириченко А.Н., Пилюсян С.Х.,<br/>Сергеев А.П.</i> .....                                                                                                                                         | 156 |

|                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫЕ ДИСПЕРСИИ ОКСИДА ГРАФЕНА И ГРАФЕНА В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ<br><i>Ткачев С.В., Корнилов Д.Ю., Губин С.П.</i> ..... | 157 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                      |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ЭКСИТОН-ПОРЯРИТОННЫЙ КОНДЕНСАТ В СВЕРХРЕШЕТКАХ EuO-SrO<br><i>Головнев Ю.Ф., Нургулеев Д.А.</i> ..... | 159 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

# СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

|                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ Ti/Al<br><i>Бычкова М.Я., Петржик М.И., Кирюханцев-Корнеев Ф.В., Левашов Е.А.</i> ..... | 161 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ НАНОНАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МАССИВОВ ОКСИДА ЦИНКА, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ<br><i>Иванов В.В., Цепилов Г.В., Енютин И.В., Воронай А.Н.</i> ..... | 162 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ТЕРМОДИНАМИКА ПОЛЯРНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОНООКСИДА МАРГАНЦА ИЗ ПЕРВЫХ ПРИНЦИПОВ<br><i>Ершов И.В., Илясов В.В., Попова И.Г.</i> ..... | 163 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СОЗДАНИЕ БИОАКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ С ДВУХУРОВНЕВОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ НА НАНО- И МИКРОУРОВНЕ ДЛЯ ТИТАНОВЫХ ИМПЛАНТОВ<br><i>Земцова Е.Г., Арбенин А.Ю., Пономарева А.Н., Валиев Р.З., Смирнов В.М.</i> ..... | 165 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| МАГНЕТИЗМ И АДсорбция ГРАФЕНА НА ГИДРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ МОНООКСИДА МАРГАНЦА MnO(111): Ab initio ИЗУЧЕНИЕ<br><i>Илясов В.В., Месхи Б.Ч., Попова И.Г., Ершов И.В., Илясова О.В.</i> ..... | 166 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ НАНОСЛОИ НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ<br><i>Кодесс Б.Н., Гуцин Г.В., Нечаева Е.Н.</i> ..... | 168 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ПОДЛЮЖКИ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ НА ПОСТОЯННОМ ТОКЕ<br><i>Крюков Ю.А., Тималина Е.Ю., Воронай А.Н., Иванов В.В.</i> ..... | 169 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ФОРМИРОВАНИЕ И АДГЕЗИЯ НАНОЧАСТИЦ ГИПСА В ПОРТЛАНДЦЕМЕНТЕ<br><i>Межидов В.Х., Абдуллаев А.М.</i> ..... | 171 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОЛОНАРНЫХ И ФУЛЛЕРЕНОПОДОБНЫХ ПЛЁНОК Cn <sub>x</sub><br><i>Шалаев Р.В., Прудников А.М., Сироткин В.В., Варюхин В.Н., Пасько М.И.</i> ..... | 172 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СИНТЕЗ ПЛЁНОК ДИОКСИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГИДРОЗОЛЕЙ TiO <sub>2</sub><br><i>Содержинова М.М., Тарасова Д.В., Клочихина А.В., Чибирова Ф.Х.</i> ..... | 174 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ТОНКИХ СЛОЕВ КАРБИДА ХРОМА ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ<br><i>Филатов Л.А., Бреки А.Д., Александров С.Е.</i> .....                                           | 176 |
| МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КВАНТОВЫХ ЯМ СО СЛОЖНЫМ ПРОФИЛЕМ ЛЕГИРОВАНИЯ<br><i>Филиппов В.В., Лузянин С.Е., Лузянина Н.В.</i> .....                                       | 177 |
| ВЗАИМОСВЯЗЬ СТРУКТУРЫ И ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛЕНОК НИТРИДА УГЛЕРОДА<br><i>Шалаев Р.В., Пасько М.И., Прудников А.М., Сироткин В.В.</i> .....                                        | 179 |
| СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПЛЕНОК, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМЕ ИЗ ПАРОВ ТЕТРАМЕТИЛСИЛАНА<br><i>Шаяпов В.Р., Чагин М.Н., Хомяков М.Н., Спрыгин Г.С., Румянцев Ю.М.</i> ..... | 181 |
| МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧНЫХ ИОНОВ С ПОЛИЭТИЛЕНОМ В ВЧ ПЛАЗМЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ<br><i>Желтухин В.С., Бородаев И.А., Шахыров А.А.</i> .....                   | 182 |
| ВЫСОКОСКОРОСТНОЕ СОУДАРЕНИЕ МЕДНОЙ НАНОЧАСТИЦЫ С ПОВЕРХНОСТЬЮ АЛЮМИНИЯ: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ<br><i>Красников В.С., Погорелко В.В., Майер А.Е.</i> .....         | 184 |
| ВОЗМОЖНОСТЬ ПОЛУЧЕНИЯ КОМНАТНОТЕМПЕРАТУРНЫХ СВЕРХПРОВОДНИКОВ НА ОСНОВЕ ИНТЕРФЕЙСА $\text{CuO/CuF}_2$ С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОТЕХНОЛОГИЙ<br><i>Амелин И.И.</i> .....                     | 185 |
| ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСОВ УДАРНОГО СЖАТИЯ С НАНОСТРУКТУРИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ МЕТАЛЛОВ<br><i>Эбель А.А., Майер А.Е.</i> .....                                                     | 185 |

**МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ**  
**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

|                                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ПОЛУЧЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНО-ГРАДИЕНТНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ ВЫСОКОМОЩНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ПОТОКОВ ЭНЕРГИИ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ<br><i>Бобкова Т.И., Красилов А.В., Фармаковский Б.В., Яковлева Н.В., Геращенко Д.А.</i> ..... | 187 |
| ПРИМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛЕНКА-САПФИР ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ<br><i>Малоков С.П., Клунникова Ю.В., Бондарчук Д.А.</i> .....                                                                                                                                | 189 |
| КОМПЛЕКСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ $(\text{Ti,Al})\text{N-Cu/Ni}$ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ВИДАХ ИЗНАШИВАНИЯ<br><i>Белов Д.С., Блинков И.В., Смирнов Н.И., Волхонский А.О., Бондарев А.В.</i> .....                                                        | 190 |



|                                                                                                                                                                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТЫХ ПЛЁНОК НА ОСНОВЕ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ<br>В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОНПРОВОДЯЩИХ СЛОЁВ ПЕРОВСКИТНЫХ<br>СОЛНЕЧНЫХ ЯЧЕЕК<br><i>Белич Н.А., Тарасов А.Б., Черевань А.С., Эдер Д.</i> .....                       | 191 |
| ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ НА КОРРОЗИОННУЮ<br>СТОЙКОСТЬ МДО ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ И ЕГО СПЛАВАХ<br><i>Газизова М.Ю., Иванов М.Б., Храмов Г.В.</i> .....                                                                           | 192 |
| ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА<br>БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ<br><i>Ерубает Е.А., Газизова М.Ю., Иванов М.Б.</i> .....                                                                                                         | 193 |
| СОЗДАНИЕ СВС-ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ОСАЖДЕНИЯ<br>БИОАКТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ С АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫМ ЭФФЕКТОМ<br><i>Литовченко Н.В., Потанин А.Ю., Кочетов Н.А., Погосев Ю.С., Левашов Е.А.</i> .....                                            | 195 |
| ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ПОКРЫТИЙ $\text{TiCaPCON-B}$ С<br>ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СВС-МИШЕНИЙ<br>РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА<br><i>Пономарев В.А., Шейвейко А.Н., Сухорукова И.В., Кирюханцев-Корнеев Ф.В.,<br/>Штанский Д.В.</i> ..... | 196 |
| КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ НА ТИТАНОВЫХ<br>ИМПЛАНТАТАХ<br><i>Фадеева И.В., Калита В.И., Фомин А.С., Антонова О.С., Комлев Д.И.,<br/>Иванников А.Ю., Радюк А.А., Баранов С.М.</i> .....                                        | 197 |
| ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ<br>ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ОПТИЧЕСКИХ УЗЛОВ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ЛАЗЕРА С<br>ПОЛУПРОВОДНИКОВОЙ НАКАЧКОЙ<br><i>Притоцкий Е.М., Притоцкая А.П.</i> .....                                                | 199 |
| МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТЖИГА ПОДЛОЖЕК АРСЕНИДА ИНДИЯ<br>В РАВНОВЕСНЫХ И НЕРАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ МЕТОДОМ МОНТЕ-<br>КАРЛО<br><i>Спирина А.А., Настовьяк А.Г., Шварц Н.Л.</i> .....                                                         | 200 |
| МАГНИТНАЯ СТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАГНИТНО-<br>МЯГКИХ ПЛЁНОК $\text{Fe}_{77}\text{Zr}_7\text{N}_{16}$<br><i>Шефтель Е.Н., Теджетов В.А., Харин Е.В.</i> .....                                                                       | 202 |
| НАНОПЛЕНКИ ФЕРРОМАГНИТНОГО КОМПОЗИТА $\text{MnSb-AlSb}$<br><i>Пиянзина К.И., Михалевский В., Маренкин С.Ф.</i> .....                                                                                                                      | 203 |
| НАНОВИСКЕРЫ $\text{CuO}$ : ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В<br>ФОТОКАТАЛИЗЕ<br><i>Приезжева А.Н., Дорогов М.В., Козлов А.Ю., Дорогин Л.М., Викарчук А.А.,<br/>Романов А.Е.</i> .....                                                    | 204 |
| ПЛЕНОЧНЫЙ ФОТОКАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ НАНОТРУБОК $\text{TiO}_2$ ДЛЯ<br>ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ<br><i>Денисенко А.В., Морозов А.Н., Михайличенко А.И.</i> .....                                                                    | 206 |

|                                                                                                                                                                                                                                               |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ПОВЕРХНОСТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА<br>МЕТОДАМИ ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ И ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ<br>ОБРАБОТКИ<br><i>Лапуть О.А., Пухова И.В., Курзина И.А.</i> .....                                                                       | 208 |
| ПОЛУЧЕНИЕ ЗАЩИТНЫХ ЭЛЕКТРОИСКРОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА<br>НИКЕЛЕВОМ СПЛАВЕ ЭП718-ИД ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ СВС -<br>ЭЛЕКТРОДОВ СИСТЕМЫ Cr-Al-Si-B<br><i>Лебедев Д.Н., Кудряшов А.Е., Потанин А.Ю., Левашов Е.А.</i> .....                                  | 209 |
| МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ БОРИДОВ ЖЕЛЕЗА И<br>ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВОЙ ОБРАБОТКЕ<br>НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ<br><i>Латина А.Е., Дашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н.</i> .....                            | 211 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВВЕДЕНИЯ Si В ПОКРЫТИЯ Ti-Al-N НА<br>ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ<br><i>Низамова А.Н.</i> .....                                                                                                                           | 212 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НИТЕВИДНОЙ<br>МОРФОЛОГИИ КРИСТАЛЛОВ ПЕРОВСКИТОВ СОСТАВА $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ И<br>$\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbX}_3$ (X=Cl, Br, I)<br><i>Петров А.А., Тарасов А.Б.</i> .....            | 214 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ МАКРОНАПРЯЖЕННОГО СОСТОЯНИЯ<br>ВЫСОКОТВЕРДЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ PVD ПОКРЫТИЙ СОСТАВА<br>Ti(Al)-Cu-N<br><i>Печникова А.А.</i> .....                                                                                                  | 215 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЭЛЕКТРОВЗРЫВНЫХ ПОКРЫТИЙ<br>СИСТЕМЫ W-Ni-Cu ПОСЛЕ ЭЛЕКТРОННО-ПУЧКОВОЙ ОБРАБОТКИ<br><i>Романов Д.А., Гончарова Е.Н., Громов В.Е., Иванов Ю.Ф., Хаимзон Б.Б.</i> .....                                                   | 217 |
| ВЛИЯНИЕ Ni НА ТВЕРДОСТЬ И ЖАРОСТОЙКОСТЬ ИЗНОСОСТОЙКИХ<br>ARC-PVD ПОКРЫТИЙ Ti-Al-Mo-N<br><i>Сергеев В.С., Блинков И.В.</i> .....                                                                                                               | 218 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ<br>СПЛАВОВ, ОБРАЗУЮЩИХ НА КОНТАКТНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЗАЩИТНЫЕ<br>НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ ВТОРИЧНЫХ СТРУКТУР<br><i>Столярова О.О., Муравьева Т.И., Загорский Д.Л., Сачек Б.Я., Мезрин А.М.</i> ..... | 220 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СВЕРХТВЕРДЫХ<br>ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ Ti-Cr-Ni-Mo-N<br><i>Черногор А.В.</i> .....                                                                                                                      | 221 |
| ОКИСЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЁНОК НИТРИДА<br>НИОБИЯ<br><i>Лубенченко А.В., Батраков А.А., Паволоцкий А.Б., Краузе С., Иванов Д.А.,<br/>Щуркаева И.В., Лубенченко О.И.</i> .....                                                      | 223 |
| ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНОГО ОРГАНОГЕЛЯ ДЛЯ ОБРАБОТКИ<br>ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ<br><i>Абдульменова Е.В.</i> .....                                                                                                                                         | 224 |

**МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ  
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

|                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ<br>ПЕРОВСКитОВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ<br><i>Малюков С.П., Саенко А.В., Бондарчук Д.А., Бесполудин В.В.</i> .....                                                                        | 226 |
| ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЕТЕРОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ ФОТОННЫХ<br>КРИСТАЛЛОВ ИЗ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ<br><i>Воронин О.С., Напольский К.С.</i> .....                                                                                     | 227 |
| ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ<br>НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ КАДМИЯ И НИКЕЛЯ<br><i>Воропай А.А., Иванова Н.В., Захаров Ю.А.</i> .....                                                        | 229 |
| ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ УПОРЯДОЧЕННОЙ СТРУКТУРЫ<br>КОНДЕНСИРОВАННОЙ ФОЛЬГИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА Pd-Cu В СРЕДЕ<br>ГАЗООБРАЗНОГО ВОДОРОДА<br><i>Донцов А.И., Максименко А.А.</i> .....                                                | 231 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ОСАЖДЕНИЯ НА СТРУКТУРУ<br>ПОКРЫТИЙ TaC<br><i>Ерёмин С.А.</i> .....                                                                                                                               | 232 |
| КРАШЕНИЕ ПАРААРАМИДНОЙ ТКАНИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ<br>ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ<br><i>Зеленкова Т.Н., Меленчук Е.В., Козлова О.В.</i> .....                                                                                              | 233 |
| КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕНИЯ В<br>НАНОКОНТАКТАХ<br><i>Заводинский В.Г., Каминский О.И.</i> .....                                                                                                                     | 235 |
| ВОЛЬТ-АМПЕРНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА МАГНЕТРОНА ПРИ РЕАКТИВНОМ<br>РАСПЫЛЕНИИ ГОРЯЧЕЙ ТИТАНОВОЙ МИШЕНИ<br><i>Карзин В.В., Смирнов В.В., Морозова А.А.</i> .....                                                                           | 236 |
| ЛАЗЕРНОЕ ОКСИДИРОВАНИЕ И СТРУКТУРИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ<br>ТИТАНА VT1-0 ДЛЯ УПРАВЛЕНИЯ ЕГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ<br>СВОЙСТВАМИ<br><i>Вейко В.П., Карлагина Ю.Ю., Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Одинцова Г.В.,<br/>Романов В.В.</i> ..... | 237 |
| ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОДНООСНО СЖАТЫХ<br>МУЛЬТИГРАФЕНОВЫХ СТРУКТУР В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ<br><i>Каспер Ю.В., Тучин А.В., Битюцкая Л.А.</i> .....                                                                               | 239 |
| ПОЛУЧЕНИЕ ПЛЁНОК ZnO ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В СОЛНЕЧНОЙ<br>ЭНЕРГЕТИКЕ<br><i>Колесников Е.А., Григорьева А.В., Гудилин Е.А.</i> .....                                                                                                      | 240 |
| ФОРМИРОВАНИЕ 2D НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК ТЕТРООКСИСИЛИЦИДА<br>ТИТАНА<br><i>Комар О.М., Ковалевский А.А., Строгова А.С.</i> .....                                                                                                      | 241 |

|                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СИНТЕЗ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК $\beta$ -SiC<br>МЕТОДОМ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ ОБРАБОТКИ<br><i>Кузьмина В.О.</i> .....                                                                                                                   | 243 |
| ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК АДСОРБЦИИ<br>БЫЧЬЕГО СЫВОРОТОЧНОГО АЛЬБУМИНА НА НАНОЧАСТИЦАХ<br>МАГГЕМИТА И ГИДРОКСИАПАТИТА ДЛЯ БИМЕДИЦИНЫ<br><i>Мосягин И.П., Козлова М.А., Осмоловский М.Г., Бобрышева Н.П.,<br/>Осмоловская О.М.</i> ..... | 244 |
| ПЛЁНКИ ИЗ ЧАСТИЧНО СШИТОГО КРАХМАЛА С ФОСФАТАМИ КАЛЬЦИЯ<br><i>Фадеева И.В., Трофимчук Е.С., Рогаткина Е.В., Никонорова Н.И.,<br/>Абрамчук С.С., Баринов С.М.</i> .....                                                                                 | 246 |
| ЛАЗЕРНАЯ МОДИФИКАЦИЯ ТОНКИХ МЕДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА<br>ПОВЕРХНОСТИ ДИЭЛЕКТРИКА ДЛЯ СОЗДАНИЯ ЗЕРКАЛ С<br>ИЗМЕНЯЕМЫМИ ОПТИЧЕСКИМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ<br><i>Скрябин И.О., Шагурина А.Ю., Рыбак Г.А.</i> .....                                                    | 247 |
| ПОВЫШЕНИЕ УСТАЛОСТНОЙ ДОЛГОВЕЧНОСТИ СВАРНЫХ<br>СОЕДИНЕНИЙ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ ВТ23 МЕТОДОМ<br>НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ<br>УЛЬТРАЗВУКОВОЙ КОВКОЙ<br><i>Смирнова А.С., Почивалов Ю.И., Панин В.Е., Горбунов А.В., Маликов А.Г.</i> .....   | 249 |
| О СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ В БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ<br>НАНОКЛАСТЕРАХ ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА»<br><i>Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., Кулагин В.В., Соколов Д.Н.</i> .....                                                                                  | 250 |
| ОБ ОЦЕНКЕ КОЭФФИЦИЕНТА ПОГЛОЩЕНИЯ ЖИДКИХ<br>НАНОРАЗМЕРНЫХ ПЛЕНОК<br><i>Новожилов Н.В., Сдобняков Н.Ю., Родин И.Д., Соколов Д.Н.</i> .....                                                                                                              | 252 |
| СТРУКТУРА И СВОЙСТВА НИТРИДОВ НА ПОВЕРХНОСТИ КОЛЛАГЕНА<br><i>Стародумова Е.В., Миронов М.М., Гребениčkова М.М.</i> .....                                                                                                                               | 253 |
| ОСОБЕННОСТИ РОСТА НАНОНИТЕЙ ТВЕРДОГО РАСТВОРА SiGe<br><i>Ковалевский А.А., Строгова А.С., Комар О.М.</i> .....                                                                                                                                         | 255 |
| НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПЛЁНКИ НА ОСНОВЕ FE, ПОЛУЧЕННЫЕ<br>МАГНЕТРОННЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ НАГРЕТОЙ МИШЕНИ: СТРУКТУРА И<br>МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА<br><i>Шефтель Е.Н., Теджетов В.А., Харин Е.В., Усманова Г.Ш., Жигалина О.М.,<br/>Хмеленин Д.Н.</i> .....            | 257 |
| ВЛИЯНИЕ МАТЕРИАЛА ПОДЛОЖКИ НА СТРУКТУРУ И МОРФОЛОГИЮ<br>ПОКРЫТИЙ ИЗ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ<br><i>Валухов С.Г., Филатов М.С., Стогней О.В.</i> .....                                                                                      | 258 |
| МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СОСТАВ ПЛЕНОК, СФОРМИРОВАННЫХ<br>ПРИ ТЕРМООКСИДИРОВАНИИ ГЕТЕРОСТРУКТУР PbO/GaP<br><i>Хорошилова А.А., Соловьева А.А., Сладкопечев Б.В., Миттова И.Я.</i> .....                                                                | 260 |

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ ОКСИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА  
УГЛЕРОДНОМ НОСИТЕЛЕ МЕТОДОМ НЕСТАЦИОНАРНОГО  
ЭЛЕКТРОЛИЗА

Храменкова А.В., Липкин В.М., Липкин С.М., Беспалова Ж.И. ..... 262

АСМ ЛИТОГРАФИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОМАССИВОВ ДЛЯ ПРИБОРОВ  
ФОТОНИКИ

Шагурина А.Ю., Скрыбин И.О. ..... 263

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В  
СИСТЕМАХ Ti-B-C-O и Ti-B-C-Si В ВАКУУМЕ И ФОРМИРОВАНИЕ СЛОЕВ  
БОРИДОВ И КАРБИДОВ ПРИ ЭЛЕКТРОННОЛУЧЕВОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Лашеев Д.Э., Смирнягина Н.Н., Лапина А.Е., Халтаров З.М., Халтанова В.М. ..... 265

**СЕКЦИЯ 3 ОБЪЕМНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ** ..... 267

**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

РОЛЬ ДВОЙНИКОВЫХ ГРАНИЦ В НАНОМАТЕРИАЛАХ

Андриевский Р.А. ..... 268

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ АМОРФНОЙ ФАЗЫ ОТ ОДНОРОДНОГО  
СОСТОЯНИЯ К НАНОСТЕКЛУ

Абросимова Г.Е., Аронин А.С. ..... 269

МЕТОД МУЛЬТИ-РКУП-КОНФОРМ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛЮМИНИЕВЫХ  
ПОЛУФАБРИКАТОВ С ВЫСОКОЙ ПРОЧНОСТЬЮ И  
ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬЮ

Рааб Г.И., Фахретдинова Э.И., Валиев Р.З. ..... 271

ХАРАКТЕРНЫЕ ЧЕРТЫ НАНОСТРУКТУР, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ  
ДЕФОРМАЦИИ АМОРФНЫХ СПЛАВОВ

Аронин А.С., Матвеев Д.В., Першина Е.А., Абросимова Г.Е. ..... 272

ДИНАМИЧЕСКАЯ ПРОЧНОСТЬ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ  
АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ НАГРУЖЕНИИ

Разоренов С.В., Шорохов Е.В., Бродова И.Г., Петрова А.Н., Гаан К.В.,  
Оглезнева Н.П. ..... 273

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОГО  
РАССЕЯНИЯ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО  
СПЛАВА Al-Cu

Ситдииков В.Д., Мурашкин М.Ю., Валиев Р.З. ..... 275

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО  
СПЛАВА Ti-0,7 ВЕС.% Si

Иванов М.Б., Манохин С.С., Колобова А.Ю. ..... 276

ОЦЕНКА ТРЕЩИНОСТОЙКОСТИ НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ С  
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Тютин М.Р., Ботвина Л.Р., Солдатенков А.П., Токарь А.А., Рыбальченко О.В.,  
Добаткин С.В. ..... 277

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА СПЕКАЕМОСТЬ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТЯЖЕЛЫХ ВОЛЬФРАМОВЫХ СПЛАВОВ<br><i>Сахаров Н.В., Нохрин А.В., Болдин М.С., Чувильдеев В.Н., Баранов Г.В., Белов В.Ю., Попов А.А., Мелехин Н.В., Сысоев А.Н., Ланцев Е.А.</i> ..... | 279 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                     |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЛЕГИРУЮЩИХ ДОБАВОК Cr, Mo, Nb, V, W НА ВЯЗКОСТЬ ПРОМЫШЛЕННЫХ СПЛАВОВ ТИПА ГМ 400<br><i>Цепелев В.С., Конашков В.В., Таушканова А.И., Котельников П.В., Никульченков Н.Н.</i> ..... | 280 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

#### СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

|                                                                                                                                                                                                            |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ИССЛЕДОВАНИЕ МАГНИТНЫХ СВОЙСТВ МАГНИТОТВЕРДОГО Fe-Cr-Co СПЛАВА, ПОЛУЧЕННОГО ПО ТЕХНОЛОГИИ СПЕКАНИЯ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ГОРЯЧЕЙ ПРОКАТКОЙ<br><i>Альмов М.И., Устюхин А.С., Зеленский В.А., Забелин С.Ф.</i> ..... | 283 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЙ ОБРАБОТКИ НА МИКРОСТРУКТУРУ КРИОГЕННО ПРОКАТАННОЙ ЛАТУНИ Cu-30Zn<br><i>Мышляев М.М., Конькова Т.Н., Валеев И., Миронов С.Ю., Корзникова Г.Ф., Корзников А.В.</i> ..... | 284 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ИЗУЧЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРНОЙ СТАЛИ ASTM F138, ПОЛУЧЕННОЙ КРУЧЕНИЕМ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ<br><i>Рыбальченко О.В., Токарь А.А., Мартыненко Н.С., Терентьев В.Ф., Просвирнин Д.В., Еникеев Н.А., Бирбилис Н., Добаткин С.В., Эстрин Ю.З.</i> ..... | 285 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| О РАДИАЛЬНО-СДВИГОВОЙ ПРОКАТКЕ КАК ЭФФЕКТИВНОМ СПОСОБЕ ИНТЕНСИВНОЙ СДВИГОВОЙ ДЕФОРМАЦИИ ДЛЯ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛА В ДЛИННОМЕРНЫХ ЗАГОТОВКАХ<br><i>Галкин С.П., Добаткин С.В.</i> ..... | 287 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                       |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ОБ ОБОБЩЕННОМ МОДЕЛИРОВАНИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ФИЗИКО-МЕХАНО-ВРЕМЕННЫХ СВОЙСТВ ОБЪЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ И НАНОМАТЕРИАЛОВ СО СЛОЖНОЙ РЕОЛОГИЕЙ<br><i>Федоровский Г.Д.</i> ..... | 289 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА 1560 ПОСЛЕ ОБРАБОТКИ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ<br><i>Красновейкин В.А., Скрипняк В.А., Козулин А.А., Москвичев Е.Н.</i> ..... | 291 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| МИКРОСТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БИОИНЕРТНЫХ СПЛАВОВ<br><i>Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Данилов В.И.</i> ..... | 292 |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

**МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ**  
**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНО-ФАЗОВОГО СОСТОЯНИЯ КРУПНО- И  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА ПРИ УДАРНО-ВОЛНОВОМ  
ВОЗДЕЙСТВИИ

Колобова А.Ю., Манохин С.С., Голышев А.А., Молодец А.М. ..... 295

ПРОЧНОСТЬ И ПЛАСТИЧНОСТЬ ТИТАНОВОГО СПЛАВА С  
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

Модина Ю.М., Валиев Р.Р., Шафранов П.Г., Ломакин И.В. ..... 296

ВЛИЯНИЕ ИСХОДНОЙ ТЕКСТУРЫ НА МИКРОСТРУКТУРУ И  
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАГНИЯ ПОСЛЕ МЕГАПЛАСТИЧЕСКОЙ  
ДЕФОРМАЦИИ

Комкова Д.А., Антонова О.В., Волков А.Ю. ..... 297

СТРУКТУРА, МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И БИОСОВМЕСТИМОСТЬ  
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОГО МАГНИЕВОГО СПЛАВА WE43,  
ПОЛУЧЕННОГО РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ИНТЕНСИВНОЙ  
ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

Лукьянова Е.А., Мартыненко Н.С., Анисимова Н.Ю., Киселевский М.В.,  
Горшенков М.В., Юрченко Н.Ю., Рааб Г.И., Юсупов В.С., Салицев Г.А.,  
Добаткин С.В., Эстрин Ю.З. ..... 299

ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В  
МАГНИЕВОМ СПЛАВЕ МА2-1пч ПОСЛЕ РОТАЦИОННОЙ КОВКИ

Мартыненко Н.С., Лукьянова Е.А., Серебряный В.Н., Горшенков М.В.,  
Морозов М.М., Юсупов В.С., Добаткин С.В., Эстрин Ю.З. ..... 300

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ СТРУКТУРЫ  
МЕЛКОЗЕРНИСТОЙ МЕДИ, ЛЕГИРОВАННОЙ СЕРЕБРОМ И ОЛОВОМ

Нохрин А.В., Чувильдеев В.Н., Пискунов А.В., Ланцев Е.А., Шадрина Я.С.,  
Бобров А.А., Смирнова Е.С., Лопатин Ю.Г., Сысоев А.Н. ..... 302

ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ Cu-Cr-Zr БРОНЗЫ ПОСЛЕ РАВНОКАНАЛЬНОГО  
УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ

Морозова А.И., Беляков А.Н. ..... 304

ЭФФЕКТ НЕМОНОТОННОГО ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ СПЛАВА СИСТЕМЫ  
Cu-Cr-Zr В ПРОЦЕССЕ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ  
КРУЧЕНИЕМ

Аксенов Д.А., Рааб Г.И., Фаизова С.Н., Гундеров Д.В., Фаизов И.А. ..... 305

СДВИГ ФАЗОВОГО СОСТАВА ИНТЕНСИВНО ДЕФОРМИРОВАННЫХ  
МЕДНЫХ СПЛАВОВ

Страумал П.Б., Шаньгина Д.В., Страумал Б.Б., Кильмамбетов А., Добаткин С.В. .. 307

МЕХАНИЧЕСКИЕ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА  
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ БРОНЗ, ЛЕГИРОВАННЫХ Cr, Zr и Hf

Шаньгина Д.В., Терентьев В.Ф., Просвирнин Д.В., Бочвар Н.Р., Рааб Г.И.,  
Пурчек Г., Добаткин С.В. ..... 308

|                                                                                                                                                                                                                                                    |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИЯ<br>МЕХАНИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ ПОДВЕРГНУТОГО ИПДК АМОРФНОГО<br>СПЛАВА $Zr_{62}Cu_{22}Al_{10}Fe_5Du_1$<br><i>Болтынюк Е.В., Гундеров Д.В., Убийвовк Е.В., Monclús М.А., Чурюмов А.Ю.,<br/>Валиев Р.З.</i> ..... | 310 |
| ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОКИСЛЕНИЕ<br>СВС-МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БОРИДА И СИЛИЦИДА ЦИРКОНИЯ<br><i>Яцук И.В., Погужев Ю.С., Левашов Е.А., Кочетов Н.А., Ковалев Д.Ю.</i> .....                                                     | 311 |
| ПОЛУЧЕНИЕ ИТТРИЙ-БАРИЕВЫХ КУПРАТОВ С ПОМОЩЬЮ ИСКРОВОГО<br>ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ<br><i>Сивков А.А., Иващутенко А.С., Шаненкова Ю.Л., Циммерман А.И.</i> .....                                                                                        | 313 |
| МОДЕЛЬ ЗЕРНОГРАНИЧНОГО ПРОСКАЛЫЗЫВАНИЯ И ВРАЩЕНИЯ<br>НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ЗЕРЕН В МЕТАЛЛАХ С УЧЕТОМ ИХ ФУНКЦИИ<br>РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО РАЗМЕРАМ<br><i>Бородин И.Н., Майер А.Е.</i> .....                                                                | 315 |
| ОБОСНОВАНИЕ СОСТАВА БОРАЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА,<br>ПРЕДНАЗНАЧЕННОГО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СЛИТКОВ И ЛИСТОВ<br>РАДИАЦИОННО-ЗАЩИТНОГО НАЗНАЧЕНИЯ<br><i>Червякова К.Ю., Белов Н.А., Самошина М.Е.</i> .....                                                       | 316 |
| СТРУКТУРА РАБОЧЕЙ ПОВЕРХНОСТИ СТАЛИ ТИПА Х12 С<br>НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМ МАРТЕНСИТОМ ПРИ АБРАЗИВНОМ<br>ИЗНАШИВАНИИ<br><i>Филиппов М.А., Никифорова С.М., Хадыев М.С., Озерец Н.Н., Жилин А.С.</i> .....                                               | 317 |

#### **МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ** **СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

|                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ИСПЫТАНИЯ НА ПРЕДЕЛ ТЕКУЧЕСТИ<br>АУСТЕНИТНЫХ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ СТАЛЕЙ, ПОДВЕРГНУТЫХ<br>ПРОКАТКЕ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ<br><i>Янушкевич Ж.Ч., Луговская А.С., Беляков А.Н., Добаткин С.В., Кайбышев Р.О.</i> .....     | 320 |
| ВЛИЯНИЕ РАВНОКАНОЛЬНОГО УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ В<br>ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 200-400 °С НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ<br>СВОЙСТВА СТАЛИ 08Х18Н10Т<br><i>Рыбальченко О.В., Токарь А.А., Терентьев В.Ф., Просвирнин Д.В., Рааб Г.И.,<br/>Добаткин С.В.</i> ..... | 321 |
| ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОСТРУКТУРЫ ОТ ПАРАМЕТРОВ<br>ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ И ОТЖИГА ВЫСОКОМАРГАНЦЕВОЙ<br>СТАЛИ С ЭФФЕКТОМ TWIP<br><i>Кусакин П.С., Калинин А.А., Беляков А.Н.</i> .....                                                            | 323 |



ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ ГРАНИЦ ЗЕРЕН НА  
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КОРРОЗИОННУЮ СТОЙКОСТЬ  
МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ

Козлова Н.А., Нохрин А.В., Чегуров М.К., Копылов В.И., Чувильдеев В.Н.,  
Пискунов А.В., Бобров А.А., Сахаров Н.В., Сысоев А.Н. .... 324

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ КОРРОЗИОННО-УСТАЛОСТНОГО  
РАЗРУШЕНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТЫХ ТИТАНОВЫХ СПЛАВОВ

Нохрин А.В., Берендеев Н.Н., Мурашов А.А., Чувильдеев В.Н., Копылов В.И.,  
Пискунов А.В., Чегуров М.К., Козлова Н.А., Сысоев А.Н. .... 326

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСПАДА ТВЕРДОГО РАСТВОРА В  
УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТЫХ СПЛАВАХ Cu-Cr

Пискунов А.В., Нохрин А.В., Бобров А.А., Чувильдеев В.Н., Смирнова Е.С.,  
Короткова В.В., Мурашов А.А., Терентьев А.В. .... 327

ФОРМИРОВАНИЕ УЛЬТРАМЕЛКОЗЕРНИСТОЙ СТРУКТУРЫ В СПЛАВЕ Mg-  
0,8%Ca В ХОДЕ ВСЕСТОРОННЕЙ КОВКИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА  
МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Юрченко Н.Ю., Степанов Н.Д., Салищев Г.А., Добаткин С.В., Рохлин Л.Л. .... 329

МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЯ  
Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B В РАЗЛИЧНОМ СТРУКТУРНОМ СОСТОЯНИИ: ОТ МОНО- ДО  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО

Терёшина И.С., Иванов Л.А., Политова Г.А., Андреев А.В., Добаткин С.В.,  
Бурханов Г.С., Каминская Т.П., Кудреватых Н.В. .... 330

ИЗУЧЕНИЕ УПРУГО-ПЛАСТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТИТАНА В РАЗЛИЧНЫХ  
СТРУКТУРНЫХ СОСТОЯНИЯХ

Бетехтин В.И., Кардашев Б.К., Нарыкова М.В., Кадомцев А.Г., Колобов Ю.Р.,  
Манохин С.С. .... 332

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДИНАМИЧЕСКОГО  
КАНАЛЬНО-УГЛОВОГО ПРЕССОВАНИЯ МЕДНЫХ ОБРАЗЦОВ

Бодров А.С., Зелепугин С.А. .... 333

УСТОЙЧИВОСТЬ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ ФАЗ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В  
РЕЗУЛЬТАТЕ РАСПАДА ПЕРЕСЫЩЕННОГО ТВЕРДОГО РАСТВОРА, В  
МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Лукьянова Е.А., Рохлин Л.Л., Добаткина Т.В., Тарытина И.Е., Королькова И.Г. .... 335

ВЛИЯНИЕ КРАТКОВРЕМЕННОГО И ДЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ НА  
МИКРОСТРУКТУРУ СТАЛИ 10Х9В2МФБР

Борисова Ю.И., Дудко В.А. .... 336

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И ЛИТЕЙНЫХ СВОЙСТВ ТЕРМИЧЕСКИ  
УПРОЧНЯЕМЫХ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ Al-Ca

Дорошенко В.В., Белов Н.А., Наумова Е.А., Базлова Т.А. .... 338

|                                                                                                                                                                                                                                                         |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| РАЗРАБОТКА ПРИНЦИПОВ ДОСТИЖЕНИЯ ВЫСОКОГО КОМПЛЕКСА<br>СВОЙСТВ НИЗКОУГЛЕРОДИСТЫХ МИКРОЛЕГИРОВАННЫХ<br>ВЫСОКОПРОЧНЫХ СТАЛЕЙ, ПЛАКИРОВАННЫХ<br>КОРРОЗИОННОСТОЙКИМИ АУСТЕНИТНЫМИ СТАЛЯМИ<br><i>Колдаев А.В., Зайцев А.И., Карамышева Н.А. ....</i>          | 339 |
| НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЙ СПЛАВ ПАМЯТИ ФОРМЫ<br>МЕДИЦИНСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ<br><i>Насакина Е.О., Баикин А.С., Сергиенко К.В., Ковалева Е.Д., Каплан М.А.,<br/>Конушкин С.В., Леонова Ю.О., Севостьянов М.А., Колмаков А.Г., Симаков С.В. ....</i>               | 341 |
| ЛИТЬЕ С КРИСТАЛЛИЗАЦИЕЙ ПОД ДАВЛЕНИЕМ КАК СПОСОБ<br>ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК С ЭЛЕМЕНТАМИ<br>НАНОСТРУКТУРЫ<br><i>Денисов М.С. ....</i>                                                                                                         | 342 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОТЖИГА НА КОНЦЕНТРАЦИЮ<br>ДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ В ОБЪЕМЕ ДИСПЕРСНО-УПРОЧНЕННЫХ<br>МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ<br><i>Аникеев А.Н., Чуманов И.В., Седухин В.В., Арсентьева А.С., Ладыгин С.Ю. ....</i>                                      | 344 |
| УПРОЧНЕНИЕ РЕЛЬСОВ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ<br><i>Громов В.Е., Перегудов О.А., Морозов К.В., Иванов Ю.Ф., Аксёнова К.В. ....</i>                                                                                                                     | 346 |
| СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИ УПРОЧНЕННОЙ БАЛКИ<br><i>Громов В.Е., Костерев В.Б., Иванов Ю.Ф., Аксёнова К.В., Косинов Д.А. ....</i>                                                                                                             | 347 |
| АНАЛИЗ ДЕФОРМАЦИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ ВЫСОКОМАРГАНЦЕВОЙ<br>TWIP СТАЛИ НА ОСНОВЕ ЭВОЛЮЦИИ МИКРОСТРУКТУРЫ<br><i>Калиненко А.А., Кусакин П.С. ....</i>                                                                                                          | 349 |
| ВЛИЯНИЕ СПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК И $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА<br>КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ<br><i>Антонова О.С., Смирнов В.В., Кочанов Г.П., Смирнов С.В., Занин А.А.,<br/>Баринов С.М. ....</i>                                 | 350 |
| МИКРОСТРУКТУРА И ХИМИЧЕСКАЯ ЧИСТОТА ОБРАЗЦОВ ОКСИДА<br>АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ПОСЛЕ СПЕКАНИЯ НАНОПОРОШКОВ<br>ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОМ ОБРАЗЦЕ УСТАНОВКИ<br><i>Григоренко А.В., Лисицин А.В., Власкин М.С., Жук А.З., Школьников Е.И. ....</i> | 352 |
| ЛАЗЕРНЫЙ СИНТЕЗ КАРБИНА МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОГО ОБЛУЧЕНИЯ<br>КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА С ЧАСТИЦАМИ УГЛЕРОДА<br><i>Самышкин В.Д., Кондрашов К.В. ....</i>                                                                                                           | 353 |
| МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КОМПАКТИРОВАНИЯ БИДИСПЕРСНЫХ<br>И ПОЛИДИСПЕРСНЫХ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВЫХ СИСТЕМ В<br>РАМКАХ МЕТОДА ГРАНУЛЯРНОЙ ДИНАМИКИ<br><i>Чингина Е.А., Болтачев Г.Ш., Гаишков М.А. ....</i>                                               | 355 |
| УЧЕТ ВЯЗКИХ НАПРЯЖЕНИЙ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ ДИНАМИЧНЫХ<br>ПРОЦЕССОВ КОМПАКТИРОВАНИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ПОРОШКОВ<br><i>Гаишков М.А., Болтачев Г.Ш., Чингина Е.А. ....</i>                                                                                        | 356 |

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ ИЗ  
СМЕСИ ПОРОШКОВ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  И  $\text{AlN}$

Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Алиханян А.С., Самохин А.В. .... 358

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК КЕРАМИЧЕСКИХ КОМПАКТОВ  
СИСТЕМЫ  $\text{Al-O-N}$

Колмаков А.Г., Просвирнин Д.В., Алиханян А.С., Самохин А.В. .... 359

**СЕКЦИЯ 4 НАНОКОМПОЗИТЫ** ..... 361

УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ

КОЛЛОИДНЫЕ КВАЗИДВУМЕРНЫЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ  $\text{CdSe/CdS}$ :  
СИНТЕЗ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Шлёнская Н.Н., Гаршев А.В., Лазарева Е.П., Саиджонов Б.М., Рябова Л.И.,  
Васильев Р.Б. ..... 362

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ВТСП ЛЕНТ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПЛАЗМЕННЫХ  
И МЕХАНИЧЕСКИХ УДАРОВ

Михайлов Б.П., Боровицкая И.В., Михайлова А.Б., Минеев Н.А., Крутских Н.А.,  
Алибеков С.Я., Шамрай В.Ф. .... 364

СТРУКТУРНЫЙ МЕХАНИЗМ НЕРАВНОВЕСНОГО РОСТА АЛМАЗА ПРИ  
ЖИДКОФАЗНОМ СИНТЕЗЕ КОМПОЗИТА  $\text{Co-ALMAZ}$  ИЗ СМЕСИ  
ПОРОШКОВ КОБАЛЬТ-ФУЛЛЕРЕН

Бульбенков Н.А., Желиговская Е.А., Черногорова О.П., Дроздова Е.И.,  
Ушакова И.Н., Екимов Е.А. .... 365

ОДНОСТАДИЙНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ  $\text{Rf}$ /ГРАФЕН НАНОСТРУКТУР МЕТОДОМ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Куриганова А.Б., Леонтьев И.Н., Гребенюк Т.И., Смирнова Н.В. .... 366

МАГНИЙ-ГРАФЕНОВЫЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НАНОКОМПОЗИТНЫЙ  
МАТЕРИАЛ

Елшина Л.А., Эльтерман В.А., Вовкотруб Э.Г. .... 368

УГЛЕРОДНЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ:  
ТРАНСПОРТ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ

Тихомирова Г.В., Петросян Т.К., Волкова Я.Ю., Тебеньков А.В. .... 369

УПЛОТНИТЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ИЗ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА И  
КОМПОЗИТОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Зайцев А.В., Дедков Д.В., Кокишаров В.С., Судаков И.А. .... 371

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ГРАФЕНА ВОДОРОДОМ ПРИ ЕГО СИНТЕЗЕ В  
ПЛАЗМОСТРУЙНОМ РЕАКТОРЕ

Амиров Р.Х., Наумкин А.В., Шавелкина М.Б. ..... 372

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СВПЭ-ВОЛОКНА, АКТИВИРОВАННЫЕ  
ПЛАЗМОЙ ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Кудинов В.В., Крылов И.К., Мамонов В.И., Корнеева Н.В. .... 374

|                                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ГРАФЕНА И ДИСПЕРСНОСТИ МАТРИЦЫ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА НАНОКЕРАМИКИ $Al_2O_3$ , ПОЛУЧЕННОЙ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО-ИСКРОВОГО СПЕКАНИЯ<br><i>Столяров В.В., Мисоченко А.А., Григорьев Е.Г., Жолнин А.Г., Кляцкина Е.А., Литвинова И.С.</i> ..... | 375 |
| ТОНКАЯ СТРУКТУРА УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА, ОКИСЛЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ ПЕНОГРАФИТА<br><i>Дмитриев А.В., Пыхова Н.В., Кульницкий Б.А.</i> .....                                                                                   | 377 |
| ПРИМЕНЕНИЕ КВАНТОВОХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУР И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ<br><i>Никитина Е.А., Никитин С.М.</i> .....                                                                                                    | 379 |
| ОБРАЗОВАНИЕ НАНОСТРУКТУР ТИПА «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ МЕТАНА НА МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНЫХ НАКОМПОЗИТАХ<br><i>Запезалова Е.С., Кряжев Ю.Г., Семенова О.Н., Тренихин М.В., Солодовниченко В.С.</i> .....                                                        | 380 |
| ОБЪЕМНОЕ И ПОВЕРХНОСТНОЕ СТЕКЛООБРАЗОВАНИЕ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ IV И VIII ГРУПП<br><i>Петржик М.И.</i> .....                                                                                                                                           | 382 |
| АТОМИСТИЧЕСКОЕ И КОНТИНУАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ НА РАСТЯЖЕНИЕ АЛЮМИНИЯ С МЯГКИМИ И ТВЕРДЫМИ НАНОВКЛЮЧЕНИЯМИ<br><i>Майер А.Е., Погорелко В.В.</i> .....                                                                                                 | 383 |
| РАЗРАБОТКА МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СВЯЗОК Fe-Co-Ni ДЛЯ АЛМАЗНОГО РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА<br><i>Логинов П.А., Сидоренко Д.А., Левашов Е.А.</i> .....                                                                                                 | 384 |
| ФАЗОВАЯ СТРУКТУРА МНОГОСЛОЙНЫХ Nb/(Si-B)- И Mo/(Si-B)- КОМПОЗИТОВ ПОСЛЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ПОД ДАВЛЕНИЕМ<br><i>Коржев В.П., Кийко В.М.</i> .....                                                                                                          | 386 |
| ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ ИЗ АУСТЕНИТНЫХ И МАРТЕНСИТНЫХ СТАЛЕЙ ОТЕЧЕСТВЕННОГО И ЗАРУБЕЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА, ИЗГОТОВЛЕННЫХ СЕЛЕКТИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СПЛАВЛЕНИЕМ<br><i>Бобырь В.В., Васильева О.В., Деев А.А., Жуков А.С., Кузнецов П.А.</i> .....                   | 387 |
| ОСОБЕННОСТИ ЛОКАЛЬНОЙ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ В МНОГОСЛОЙНЫХ ОБРАЗЦАХ $(CoFeZr/SiO_2)_{32}$ И $(CoFeZr/a-Si)_{40}$ С РАЗЛИЧНЫМИ ПРОСЛОЙКАМИ<br><i>Домашевская Э.П., Гуда А.А., Чернышев А.В., Ситников В.Г.</i> .....                                              | 389 |
| СИНТЕЗ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДА ТИТАНА И НАНОЧАСТИЦ ПАЛЛАДИЯ И ПЛАТИНЫ<br><i>Немерюк А.М., Лылина М.М.</i> .....                                                                                                                           | 390 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                             |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ $ZrO_2$ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ<br>НАНОКОМПОЗИТОВ $Al_2O_3$ -МУНТ<br><i>Файков П.П., Зыонг Ч.Т.Т., Попова Н.А., Жариков Е.В.</i> .....                                                                                                                                     | 392 |
| УПРУГИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ С<br>ДОБАВКАМИ $Al_2O_3$ И $Y_2O_3$<br><i>Красильников В.В., Лукьянова О.А., Сирота В.В.</i> .....                                                                                                                                      | 393 |
| СИНТЕЗ НАНОЛАМИНАТНЫХ ФАЗ СИСТЕМЫ Ti – Si – C<br>КАРБОСИЛИКОТЕРМИЧЕСКИМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ $TiO_2$<br><i>Истомина Е.И., Истомин П.В., Надуткин А.В., Грасс В.Э., Пресняков М.Ю.</i> .....                                                                                                      | 394 |
| СИНТЕЗ И СВОЙСТВА $Al_2O_3$ - И $Al(Ce)_2O_3$ -ПИЛЛАРНЫХ<br>НАНОМАТЕРИАЛОВ<br><i>Овчинников Н.Л., Карасев Н.С., Кочкина Н.Е., Бутман М.Ф.</i> .....                                                                                                                                         | 396 |
| ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХТУГОПЛАВКОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ Ta-Hf-C<br>ИЗ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО МЕХАНИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ ШИХТЫ<br><i>Пацера Е.И., Левашов Е.А., Курбаткина В.В., Кочетов Н.А.</i> .....                                                                                                      | 397 |
| САМОПРОИЗВОЛЬНОЕ ОБРАЗОВАНИЕ ЗАЩИТНОГО ПОКРЫТИЯ НА<br>АЛМАЗЕ В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА,<br>УПРОЧНЕННОГО НАНОЧАСТИЦАМИ WC<br><i>Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Логинов П.А., Швындина Н.В.</i> .....                                                                      | 399 |
| МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ, СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ОБРАТНЫХ МИЦЕЛЛ<br>НА ОСНОВЕ АОТ РАЗНОГО СОСТАВА И ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В НИХ<br>НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА<br><i>Тытик Д.Л., Высоцкий В.В., Ревина А.А., Бусев С.А., Суворова О.В.,<br/>Кузьмин В.И., Гадзаов А.Ф., Гранкина Т.Ю., Красильникова О.К.</i> ..... | 400 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ<br>ПОРОШКОВ ЛЮМИНОФОРОВ $SrAl_2O_4:(Eu^{2+}, Dy^{3+})$ , $Sr_4Al_{14}O_{25}:(Eu^{2+}, Dy^{3+}, B)$<br><i>Банишев А.Ф., Большухин В.А., Банишев А.А.</i> .....                                                                              | 401 |
| АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НОВОЙ ТЕХНИКИ<br><i>Волков Г.М.</i> .....                                                                                                                                                                                                                          | 403 |

#### СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

|                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ИМПУЛЬСНОЙ ФОТОННОЙ<br>ОБРАБОТКЕ БЫСТРОЗАКАЛЕННОГО АЛЮМИНИЕВОГО СПЛАВА<br><i>Бахтеева Н.Д., Канькин С.В., Тодорова Е.В.</i> ..... | 405 |
| СТОЛБЧАТЫЕ КРИСТАЛЛЫ В АКТИВНЫХ КОЛЛОИДНЫХ СУСПЕНЗИЯХ<br><i>Гацаев З.И., Дадашев Р.Х., Межидов В.Х.</i> .....                                                        | 406 |
| НАНОКОМПОЗИТЫ ДЛЯ РАДИО И РАДИАЦИОННОЙ ЗАЩИТЫ<br><i>Марценюк А.В., Гудьбин В.Н., Колпаков Н.С., Чердынцев В.В.</i> .....                                             | 408 |

НАНОКОМПОЗИТЫ Sn/por-Si ИЗ ТОНКИХ СЛОЕВ ОЛОВА НА ПОРИСТОМ КРЕМНИИ, СФОРМИРОВАННЫЕ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО РАСПЫЛЕНИЯ

*Леньшин А.С., Кашикаров В.М., Середин П.В., Бельтюков А.Н., Гильмутдинов Ф.З., Домашевская Э.П.* ..... 409

ИССЛЕДОВАНИЕ КВАЗИ-АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕХАНИЗМА ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ РАСПЛАВЛЕННОГО АЛЮМИНИЯ С НАНООКСИДАМИ МЕТАЛЛОВ В СРЕДЕ РАСПЛАВЛЕННЫХ ГАЛОГЕНИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

*Елицина Л.А., Квашиничев А.Г.* ..... 411

ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФУЛЛЕРЕН  $C_{60}$ , ИХ ФРАГМЕНТЫ И НАНОЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

*Заводинский В.Г., Кузьменко А.П.* ..... 412

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНОГО СПЛАВА  $Al_{85}Ni_{10}La_5$

*Канныкин С.В., Ильинова Т.Н., Баикин А.С., Дайюб Т.* ..... 414

ВЛИЯНИЕ МОЩНОСТИ ДОЗЫ ОБЛУЧЕНИЯ НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОЧАСТИЦ РЕНИЯ

*Кузнецов М.А., Ревина А.А., Павлов Ю.С., Чекмарев А.М.* ..... 415

АНОМАЛИИ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ, ДИФфуЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ В КОНСТРУКЦИОННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ И НАНОМАТЕРИАЛАХ

*Нечаев Ю.С., Филиппова В.П., Шурыгина Н.А., Сундеев Р.В., Томчук А.А.* ..... 416

О ЖИДКОМ И АМОРФНОМ СОСТОЯНИЯХ В НАНО- И МИКРООБЛАСТЯХ В МЕТАЛЛАХ ПРИ И ПОСЛЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ

*Нечаев Ю.С.* ..... 418

СВЕТОПОГЛОЩЕНИЕ ФРАКТАЛЬНО УПОРЯДОЧНЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

*Колмаков А.Г., Опарина И.Б.* ..... 420

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНЫХ СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТА И ЖЕЛЕЗА ПОСЛЕ МПД И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКИ

*Пермякова И.Е., Глезер А.М.* ..... 422

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ КОМПОЗИТНЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЕВ

*Русинов П.О., Бледнова Ж.М.* ..... 423

ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПОРОШКОВ Me-ПИЛЛАРНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВЧЕ ВОДОРОДНОЙ ПЛАЗМЕ ПОНИЖЕННОГО ДАВЛЕНИЯ

*Старишинова В.Л., Горельшова В.Е., Хабирова Л.М., Шинкарев А.А.(мл.), Гневашев С.Г.* ..... 425

|                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ИМПУЛЬСНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ ПОРОШКОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ<br>МЕТАЛЛ-УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ АЛМАЗ<br><i>Лученок А.Р., Судник Л.В., Смирнов Г.В., Киришина Н.В., Ткачук В.С.</i> .....                                                                        | 426 |
| НАНОКОМПОЗИТНЫЕ ТВЕРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ ИОННЫХ<br>СОЛЕЙ И СТАННАТА МАГНИЯ<br><i>Багавиева С.К., Логинов А.В., Апарнев А.И., Матейшина Ю.Г., Уваров Н.Ф.</i> .....                                                                      | 428 |
| ПРИМЕНЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ГИДРОКСИДА АЛЮМИНИЯ<br>ДЛЯ АБРАЗИВНОЙ ОБРАБОТКИ<br><i>Берш А.В., Константиновская М.В., Мазалов Д.Ю., Судник Л.В., Федотов А.В.</i> .....                                                                    | 429 |
| РАЗРАБОТКА НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ<br>АЛЮМИНИЕВЫХ СПЛАВОВ<br><i>Хейфец М.Л., Витязь П.А., Сенють В.Т., Колмаков А.Г.</i> .....                                                                                                  | 431 |
| СЕЛЕКТИВНАЯ АДсорбция НАНОЛИСТОМ ДВОЙНОГО СЛОИСТОГО<br>ГИДРОКСИДА: МОЛЕКУЛЯРНАЯ ДИНАМИКА<br><i>Цуканов А.А., Псахье С.Г.</i> .....                                                                                                           | 432 |
| ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРНОГО РАЗМЕРА НА РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА<br>НА МЕЖФАЗНОЙ ГРАНИЦЕ ЭЛЕКТРОД/ЭЛЕКТРОЛИТ<br><i>Чернышев А.П., Уваров Н.Ф.</i> .....                                                                                              | 434 |
| ЦИКЛИЧЕСКИЙ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ КАК ОСНОВА ДЛЯ<br>СУПЕРКОНЦЕНТРАТОРОВ НАНОПОЛНИТЕЛЕЙ<br><i>Чуков Н.А., Микитаев М.А.</i> .....                                                                                                             | 435 |
| РАСЧЕТ ЕМКОСТИ НАНОРАЗМЕРНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ<br><i>Чхартушвили Л.С.</i> .....                                                                                                                                                                  | 436 |
| ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ<br>МАТЕРИАЛОВ И ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО<br>АНАЛИЗА И МУЛЬТИФРАКТАЛЬНОЙ ПАРАМЕТРИЗАЦИИ<br><i>Витязь П.А., Хейфец М.Л., Сенють В.Т., Колмаков А.Г., Клименко С.А.</i> .....     | 438 |
| СИНТЕЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ<br>МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛЕГКИХ СПЛАВОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ<br>ОБРАБОТКИ ДАВЛЕНИЕМ<br><i>Бородавко В.И., Пынькин А.М., Хейфец М.Л., Соболев С.Ф., Витязь П.А.,<br/>Сенють В.Т., Колмаков А.Г.</i> ..... | 439 |
| ГРАФИТИРУЕМОСТЬ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ<br>КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА, ОКИСЛЕННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ<br>ПЕНОГРАФИТА<br><i>Дмитриев А.В., Кульницкий Б.А., Пыхова Н.В.</i> .....                                                              | 441 |
| ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ НРНТ-АЛМАЗА,<br>ДОПИРОВАННОГО БОРОМ<br><i>Галкин А.С., Бланк В.Д., Денисов В.Н., Терентьев С.А., Тарелкин С.А.,<br/>Климин С.А.</i> .....                                                                    | 442 |

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИЧЕСКОГО  
МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ  $\text{Si}_3\text{N}_4$

Красильников В.В., Лукьянова О.А., Новиков В.Ю., Дедюлина О.К., Сирота В.В. .... 443

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПРОСЛОЕК В  
МНОГОСЛОЙНЫХ НАНОСТРУКТУРАХ С КОМПОЗИТНЫМИ СЛОЯМИ  
[(CoFeB) $_{60}\text{C}_{40}$ /SiO $_2$ ] $_{200}$  НЕРАЗРУШАЮЩИМ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ  
ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Домашевская Э.П., Буйлов Н.С., Терехов В.А., Барков К.И., Ситников В.Г. .... 445

ОСОБЕННОСТИ МУЛЬТИМОДАЛЬНОЙ МИКРОСТРУКТУРЫ  
БИОИНЕРТНОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Ti-Nb, СФОРМИРОВАННОГО  
МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО СПЕКАНИЯ

Щаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Ковалевская Ж.Г., Химич М.А., Сапрыкин А.А.,  
Ибрагимов Е.А., Глухов И.А., Уваркин П.В., Бабакова Е.В. .... 446

**МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ**  
**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

ПРОВОДИМОСТЬ КОМПОЗИТОВ С РАЗЛИЧНО ОРИЕНТИРОВАННЫМИ  
УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

Воробьева Е.А. .... 448

ВЕКТОРНО-ИНВАРИАНТНОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПОТЕНЦИАЛА АТОМА  
УГЛЕРОДА В ГРАФЕНЕ, УЧИТЫВАЮЩЕЕ ИЗГИБНУЮ ЖЕСТКОСТЬ

Окатьев Р.С., Зубко И.Ю. .... 449

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ДЕФЕКТОВ В МАССИВАХ ВЕРТИКАЛЬНО  
ОРИЕНТИРОВАННЫХ МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК  
ВДОЛЬ НАПРАВЛЕНИЯ РОСТА

Букунов К.А., Чеченин Н.Г. .... 451

СИНТЕЗ И МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕРОДНЫХ ИНВЕРТИРОВАННЫХ  
ОПАЛОПОДОБНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ОСНОВЕ АНТРАЦЕНА

Сухинина Н.С., Масалов В.М., Зверькова И.И., Ходос И.И., Емельченко Г.А. .... 452

СПОСОБЫ СОЗДАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ  
СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Голиков А.Н., Борисова Р.В., Охлопкова Т.А. .... 454

СИНТЕЗ ПОРИСТОГО МЕТАЛЛ-УГЛЕРОДНОГО НАНОКОМПОЗИТА FeCo/C  
НА ОСНОВЕ ИК-ПИРОЛИЗОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

Васильев А.А., Жияева Н.А., Дзидзигури Э.Л., Муратов Д.Г. .... 456

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МДО-ПОКРЫТИЙ, ФОРМИРУЕМЫХ НА  
СПЛАВЕ АК9 ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ШУНГИТОВОГО НАНОУГЛЕРОДА

Комаров А.И., Комарова В.И., Золотая П.С. .... 457

НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СИЛОКСАНОВЫХ РЕЗИН С  
ПОВЫШЕННОЙ ОГНЕСТОЙКОСТЬЮ

Гадельшин Р.Н., Гиматдинова Г.Р., Курбангалеева А.Р., Хакимуллин Ю.Н. .... 459



Трибологические свойства композитов на основе  
полипропилена и наноалмазной шихты

Лебедев О.В., Стрельцов Д.Р., Гончарук Г.П., Куркин Т.С., Кечежян А.С.,  
Облонкова Е.С., Голубев Е.К., Озерин А.Н. ..... 460

Образование в водных растворах наногибридов на основе  
биосовместимого гидроксипатита кальция и нано- и  
микроуглеродных материалов (углеродные нанотрубки,  
оксид графена, углеволокно)

Цыгановкина Е.В., Захаров Н.А., Ежова Ж.А., Коваль Е.М., Орлов М.А.,  
Демина Л.И., Алиев А.Д., Киселев М.Р., Матвеев В.В., Шелехов Е.В.,  
Захарова Т.В., Ткачев А.Г., Кузнецов Н.Т. ..... 461

Синтез наноструктурированных композитных слоёв TiN-Cu  
комбинированным методом магнетронного распыления и  
вакуумно-дугового испарения

Цыренов Д.Б.-Д., Семенов А.П., Смирязина Н.Н. ..... 463

Структура и механические свойства тонколистового  
проката из высокопрочного алюминиевого сплава системы  
Al-Zn-Mg-Ni-Fe

Шуркин П.К., Белов Н.А., Акопян Т.К. ..... 465

Механизм кристаллизации аморфного сплава системы Al-Y  
при деформации и термообработке

Першина Е.А., Аронин А.С., Абросимова Г.Е., Матвеев Д.В. ..... 466

Разработка алюминиевого композиционного материала

Агуреев Л.Е., Иванов Б.С., Костиков В.И., Еремеева Ж.В., Бармин А.А., Лаптев И.Н.,  
Рушштейн Р.И., Савушкина С.В., Канушкин А.И. ..... 467

Процессы самоорганизации в пленках CuTPP и CuTPP/C60,  
созданных в квазиравновесных условиях

Елистратова М.А., Романов Н.М., Захарова И.Б. ..... 469

Каталитические свойства системы (Pt, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),  
модифицированной Rh, Ru, Ir, в реакции окисления  
углеводородов

Колесник И.В., Игонина Е.Д., Напольский К.С. ..... 470

Высокопрочная легкая керамика на основе оксида  
алюминия для защитных экранов космических аппаратов

Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Попов А.А., Нохрин А.В. ..... 472

Диаграмма состояния системы ZnAs<sub>2</sub>-MnAs

Васильев П.Н., Маренкин С.Ф. ..... 474

Получение керамического материала с наноразмерной  
структурой методом СВС-экструзии

Чижиков А.П., Бажин П.М., Столин А.М. ..... 475

**МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ  
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| БИОСОВМЕСТИМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОРАЗМЕРНОГО<br>ГИДРОКСИАПАТИТА И БИОРАЗЛАГАЕМЫХ ПОЛИМЕРОВ<br><i>Березовская А.А., Лыткина Д.Н., Курзина И.А.</i> .....                                                                                                                                                                                                         | 477 |
| РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПЛАТИНОУГЛЕРОДНЫХ<br>НАНОКОМПОЗИТОВ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ<br><i>Волков Д.В., Леонтьев Н.Г., Леонтьев И.Н.</i> .....                                                                                                                                                                                                                 | 478 |
| ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИТНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ ДЛЯ АЛЬФА-<br>РАДИОИММУНОТЕРАПИИ<br><i>Дженлода Р.Х., Савонина Е.Ю., Егунова О.Р., Моходоева О.Б., Шкинев В.М.</i> .....                                                                                                                                                                                                          | 480 |
| ПРОЦЕССЫ САМООРГАНИЗАЦИИ В РАСТВОРАХ ТРОЙНЫХ<br>АМФИФИЛЬНЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ С ПОЛИИМИДНОЙ<br>ОСНОВНОЙ ЦЕПЬЮ И БОКОВЫМИ ЦЕПЯМИ, КОТОРЫЕ ЯВЛЯЮТСЯ<br>БЛОК-СОПОЛИМЕРАМИ ПОЛИТРЕТБУТИЛМЕТАКРИЛАТА И<br>ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА<br><i>Симонова М.А., Иванов И.В., Хайруллин А.Р., Красова А.С., Кашина А.В.,<br/>Филиппов А.П., Мелешко Т.К., Якиманский А.В.</i> ..... | 481 |
| ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОВЕДЕНИЯ В РАСТВОРЕ 0,1 М<br>Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> АМОРФНЫХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ Fe-P-Si В ЗАВИСИМОСТИ ОТ<br>СОДЕРЖАНИЯ ФОСФОРА<br><i>Бобринская Е.В., Ильинова Т.Н., Канныкин С.В.</i> .....                                                                                                                                   | 482 |
| ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА<br>ГИБРИДНЫХ АССОЦИАЦИОННЫХ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ ТИОНИНА С<br>КОЛЛОИДНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ Ag <sub>2</sub> S<br><i>Камынина Е.Д., Кондратенко Т.С., Гревцева И.Г., Смирнов М.С.</i> .....                                                                                                                              | 483 |
| СТРУКТУРА И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ TiC СО СВЯЗКОЙ ИЗ<br>МНОГОКОМПОНЕНТНОГО СПЛАВА AlCoCrFeNi, ПОЛУЧЕННОГО<br>ИСКРОВОМ ПЛАЗМЕННЫМ СПЕКАНИЕМ<br><i>Климова М.В.</i> .....                                                                                                                                                                                        | 485 |
| ПОЛУЧЕНИЕ, ОПТИЧЕСКИЕ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА<br>КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ (Ag/ZnO, Ag/TiO <sub>2</sub> , Au/ZnO, Au/TiO <sub>2</sub> )<br><i>Козлов Д.А., Лебедев В.А., Хазова К.М., Гаршев А.В.</i> .....                                                                                                                                                    | 486 |
| РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ<br>НАНОЧАСТИЦ Pt<br><i>Кульбаков А.А., Куриганова А.Б., Смирнова Н.В., Леонтьев И.Н.</i> .....                                                                                                                                                                                                                   | 488 |
| КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ НАНОГИДРОКСИАПАТИТА И<br>СОПОЛИ(ЛАКТИД-ГЛИКОЛИД)А<br><i>Лыткина Д.Н., Березовская А.А., Курзина И.А., Козик В.В.</i> .....                                                                                                                                                                                                                       | 489 |

|                                                                                                                                                                                                               |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ВЛИЯНИЕ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА НА ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДА ГРАФЕНА<br><i>Неустров Е.П., Ноговицына М.В.</i> .....                                                                               | 491 |
| МОДИФИЦИРОВАННЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ VO <sub>2</sub> И «УМНЫЕ» МАТЕРИАЛЫ НА ИХ ОСНОВЕ<br><i>Петухова Ю.В., Мезенов Ю.А., Мосягин И.П., Бобрышева Н.П., Осмоловский М.Г., Осмоловская О.М.</i> .....                   | 493 |
| ХАРАКТЕР ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛЗУЧЕСТИ МАТРИЦЫ КОМПОЗИТА Nb/Nb <sub>5</sub> Si <sub>3</sub><br><i>Строганова Т.С., Карпов М.И., Внуков В.И., Коржов В.П., Желтякова И.С., Прохоров Д.В.</i> ..... | 494 |
| ФОРМИРОВАНИЕ НАНОПОРИСТОГО ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ НА БИОСОВМЕСТИМЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ<br><i>Сюсюкина В., Шаповалова Е., Карасева С.А., Курзина И.А.</i> .....                                                | 496 |
| СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА<br><i>Фаттахова З.А., Пузырев И.С., Андрейков Е.И., Захарова Г.С.</i> .....                                                     | 497 |
| СТРУКТУРА И СВОЙСТВА МЕХАНИЧЕСКИ ЛЕГИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ СВЯЗОК Fe-Cu-Co-Ni ДЛЯ АЛМАЗНОГО РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА<br><i>Фатьянов К.Ю., Логинов П.А., Левашов Е.А.</i> .....                                      | 499 |
| КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СВЕРХВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА И НАНОЧАСТИЦ CuO<br><i>Федоров Л.Ю., Ушаков А.В., Карпов И.В., Лепешев А.А.</i> .....                                                  | 500 |
| ПОЛУЧЕНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ТИТАНА И ВОЛЬФРАМА<br><i>Хазова К.М., Козлов Д.А., Лебедев В.А., Гаршев А.В.</i> .....                                                      | 502 |
| КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЦЕМЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ СИСТЕМЫ ДИКАЛЬЦИЙФОСФАТ-ГИПС<br><i>Хайрутдинова Д.Р., Смирнов В.В., Антонова О.С., Смирнов С.В., Гольдберг М.А., Баринов С.М.</i> .....                                    | 503 |
| НАНОКОМПОЗИТЫ, АРМИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: СИНТЕЗ, МОДЕЛИРОВАНИЕ, ОПТИМИЗАЦИЯ<br><i>Кольцова Э.М., Федосова Н.А., Попова Н.А., Шанёва А.С.</i> .....                                               | 504 |
| ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОПОРИСТОГО ПОЛИСТИРОЛА<br><i>Щербаков В.А., Хасанова Л.Х., Королёва М.Ю., Юртов Е.В.</i> .....                                                                        | 506 |
| МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ УПОРЯДОЧЕННОГО ПОРИСТОГО АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ<br><i>Гасенкова И.В., Андрухович И.М.</i> .....                                                                                 | 507 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| НАПРЯЖЕНИЯ НЕСООТВЕТСТВИЯ И ИХ РЕЛАКСАЦИЯ В КОМПОЗИТНОЙ НАНОПРОВОЛОКЕ, СОДЕРЖАЩЕЙ СООСНОЕ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЕ ВКЛЮЧЕНИЕ КОНЕЧНОЙ ДЛИНЫ<br><i>Мордасова Е.А., Гуткин М.Ю., Колесникова А.Л., Романов А.Е.</i> .....                                                                                             | 509        |
| НЕУПРУГИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ И АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА “КЕРН-ДП” АНИЗОТРОПИИ<br><i>Онанко Ю.А., Продайвода Г.Т., Выжва С.А., Онанко А.П., Кулиш Н.П., Дмитренко О.П., Колендо А.Ю., Куцевол Н.В.</i> .....                                                                                        | 510        |
| ФАЗООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O-SrO-Cr}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3\text{-B}_2\text{O}_3$<br><i>Пакленков В.В., Васильев А.В.</i> .....                                                                                                                                                        | 512        |
| СИНТЕЗ ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННОГО ПОРИСТОГО $\text{Al}_2\text{O}_3$ МЕТОДОМ АНОДНОГО ОКСИДИРОВАНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНО ОБРАБОТАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ФОЛЬГ<br><i>Прокушева Е.Р., Животенко О.С., Сладкопечев Б.В., Донцов А.И.</i> .....                                                                                  | 514        |
| КИНЕТИКА ГИДРОЛИЗА КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ ЦЕМЕНТОВ С РАЗЛИЧНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ<br><i>Ситанская А.В., Кнотько А.В.</i> .....                                                                                                                                                                                     | 515        |
| РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНО – ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ И ОБЪЕМНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВАНИИ УСТАНОВЛЕНИЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ АРМИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОВОЛОКНАМИ АЛЮМИНИЕВОЙ МАТРИЦЫ<br><i>Сквориова А.Н., Толочко О.В., Кузнецов П.А., Фармаковский Б.В., Кольцова Т.С., Васильев А.Ф.</i> ..... | 517        |
| <b>СЕКЦИЯ 5 ИННОВАЦИОННЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ АТТЕСТАЦИИ НАНОМАТЕРИАЛОВ</b> .....                                                                                                                                                                                                | <b>519</b> |
| <b>УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                     |            |
| ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО И ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ МИКРО- И НАНО- ОБРАЗЦОВ КАЛЬЦИЕВЫХ ФОСФАТОВ<br><i>Гафуров М.Р., Фадеева И.В., Кияева И.А., Мамин Г.В., Биктагиров Т.Б., Габбасов Б.Ф., Орлинский С.Б.</i> .....                                      | 520        |
| НОВЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ НАНОСТРУКТУРЫ МЕТАЛЛ- ПОЛУПРОВОДНИК-ИЗОЛЯТОР ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ И МАГНИТОЭЛЕКТРОНИКЕ<br><i>Федотов А.К., Стрельцов Е.А., Федотова В.В., Жуковский П.В., Калинин Ю.Е.</i> .....                                                                                          | 521        |
| ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ЭИЛ И НАНОМОДИФИЦИРОВАННЫХ СВС- ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ ПРОКАТНЫХ ВАЛКОВ<br><i>Кудряшов А.Е., Замулаева Е.И., Манакова О.С., Левашов Е.А., Кирюханцев- Корнеев Ф.В.</i> .....                                                                                | 523        |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ДЕТЕКЦИИ<br>НАНОАЛМАЗОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ<br><i>Инжееваткин Е.В., Барон А.В., Максимов Н.Г., Волкова М.Б., Пузырь А.П.,<br/>Бондарь В.С.</i> .....                                                                                                                              | 524 |
| ВЫСОКОУПОРЯДОЧЕННЫЕ ПЛЕНКИ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОЧАСТИЦЫ<br>ПОЛИАЦЕТИЛЕНА В МАТРИЦАХ ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЕЙ. СИНТЕЗ,<br>СТРУКТУРА, СВОЙСТВА<br><i>Кобрянский В.М.</i> .....                                                                                                                                                           | 526 |
| ТОНКИЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ КАК ЧУВСТВИТЕЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ<br>СЕНСОРОВ МИКРОКОНЦЕНТРАЦИЙ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЕЙ<br><i>Гольцев В.Ю., Лошманов Л.П., Симонов В.Н., Фомкин А.А.</i> .....                                                                                                                                               | 527 |
| АГРЕГАТЫ АМФИФИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ<br>НОСИТЕЛИ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ВЕЩЕСТВ<br><i>Штильман М.И., Кусков А.Н., Горячая А.В., Куликов П.П.</i> .....                                                                                                                                                                    | 529 |
| СВОЙСТВА НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПЕРЕДОВЫХ СУПЕРИОННЫХ<br>ПРОВОДНИКОВ<br><i>Андреева А.В., Деспотули А.Л.</i> .....                                                                                                                                                                                                           | 529 |
| ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСИСТЕМ С БЫСТРЫМ ИОННЫМ<br>ТРАНСПОРТОМ: ИНТЕРПРЕТАЦИЯ В РАМКАХ СТРУКТУРНО-<br>ДИНАМИЧЕСКОГО ПОДХОДА НАНОИОНИКИ<br><i>Деспотули А.Л., Андреева А.В.</i> .....                                                                                                                                            | 531 |
| УГЛЕРОДНЫЕ МЕЗОПОРИСТЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ<br>СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ПИРОЛИЗОМ ПОЛИМЕРНЫХ<br>ПРЕКУРСОРОВ<br><i>Уваров Н.Ф., Матейшина Ю.Г., Лышко Ю.С., Ткачев А.Г.</i> .....                                                                                                                                       | 533 |
| РАСШИРЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТЕЙ МЕТОДА АКУСТИЧЕСКОЙ<br>СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ НЕСФЕРИЧЕСКИХ<br>НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ В ЖИДКИХ ДИСПЕРСИЯХ<br><i>Иванов В.В., Лошкарев А.А., Токунов Ю.М.</i> .....                                                                                                                         | 534 |
| ВЛИЯНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ НА ПОДВИЖНОСТЬ ВОДОРОДА В<br>ИНТЕРМЕТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЯХ СО СТРУКТУРОЙ ТИПА C15:<br>ЯМР ИССЛЕДОВАНИЕ<br><i>Солонинин А.В., Скрипов А.В., Алексакин Б.А., Медведев Е.Ю., Бузлуков А.Л.,<br/>Бабанова О.А., Танкеев А.П., Ермаков А.Е., Мушников Н.В., Уймин М.А.,<br/>Гавико В.С.</i> ..... | 536 |
| РАЗМЕРНЫЙ ЭФФЕКТ ПРИ НЕПРЕРЫВНОМ НАНОИНДЕНТИРОВАНИИ<br><i>Ляховицкий М.М., Рошупкин В.В., Покрасин М.А., Минина Н.А.</i> .....                                                                                                                                                                                             | 537 |
| ЭВОЛЮЦИЯ НАНОРАЗМЕРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБОНАТА ЛИТИЯ<br>ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ И ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ<br><i>Еремина Н.В., Исупов В.П., Булина Н.В., Бородулина И.А.</i> .....                                                                                                                                         | 539 |

|                                                                                                                                                           |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| НОВЫЙ МЕТОД МОДЕЛИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ НАНОЧАСТИЦ И НАНОМАТЕРИАЛОВ<br><i>Заводинский В.Г., Горкуша О.А.</i> ..... | 540 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                                |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СТРАТЕГИЯ «ПОЛЕЗНОЕ СОЛНЦЕ»: РАЗРАБОТКА ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕДИЦИНСКИХ ИЗДЕЛИЙ ДЛЯ ФОТОБИОМОДУЛЯЦИИ ЖИВЫХ СИСТЕМ<br><i>Храмов Р.Н., Гапеев А.Б., Ермаков А.М., Манохин А.А., Рыбакова А.В., Фахранурова Л.И.</i> ..... | 542 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

#### СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ

|                                                                                                                                                                                       |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| НАНОСТРУКТУРЫ ZnSe/ZnTe/GaAs ДЛЯ СЕЛЕКТИВНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ФОТОДЕТЕКТИРОВАНИЯ ВИДИМОЙ ЧАСТИ СПЕКТРА<br><i>Кузнецов П.И., Аверин С.В., Житов В.А., Захаров Л.Ю., Котов В.М.</i> ..... | 544 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                   |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| МАГНЕТИТОВЫЕ НАНОЧАСТИЦЫ С КОЛЛАГЕНАЗНОЙ АКТИВНОСТЬЮ<br><i>Шабанова Э.М., Дроздов А.С., Виноградов В.В.</i> ..... | 546 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                           |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| БАКТЕРИИ В НАНОДИСПЕРСНЫХ СУСПЕНЗИЯХ БЕНТОНИТА<br><i>Лаудова А.Л., Межидов В.Х.</i> ..... | 546 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ РЕЗОРБИРУЕМЫЕ ФАЗЫ ПОЛИФОСФАТА И ПИРОФОСФАТА КАЛЬЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫЕ ФОРМОВАНИЕМ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ<br><i>Сафронова Т.В., Путляев В.И., Крутько В.К., Кнотько А.В., Филиппов Я.Ю., Ларионов Д.С., Мусская О.Н., Уласевич С.А., Климашина Е.С.</i> ..... | 548 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                              |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ КОСТНОЙ ИНЖЕНЕРИИ НА ОСНОВЕ СМЕШАННОГО ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ $\text{Ca}_{2.5}\text{Na}(\text{PO}_4)_2$<br><i>Филиппов Я.Ю., Климашина Е.С., Орлов Н.К., Путляев В.И.</i> ..... | 550 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ПОРИСТЫЕ КАЛЬЦИЙФОСФАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ СУСПЕНЗИЙ<br><i>Крутько В.К., Сафронова Т.В., Путляев В.И., Мусская О.Н., Уласевич С.А., Кнотько А.В., Филиппов Я.Ю., Ларионов Д.С., Климашина Е.С.</i> ..... | 552 |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ В СИСТЕМЕ $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{P}_2\text{O}_5$ , ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИДРОКСИАПАТИТА И ФОСФАТОВ НАТРИЯ<br><i>Сафронова Т.В., Путляев В.И., Кнотько А.В., Филиппов Я.Ю.</i> ..... | 553 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                                                                                                     |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| СОЗДАНИЕ КЕРАМИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОГО НАНОСТРУКТУРИРОВАНИЯ ДЛЯ РЕГУЛИРОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ<br><i>Земцова Е.Г., Семенов Б.Н., Морозов Н.Ф., Смирнов В.М.</i> ..... | 555 |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

|                                                                                                                                   |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| КОНФОРМАЦИОННАЯ НЕУСТОЙЧИВОСТЬ СТРУКТУРЫ БЕЛКОВ-ФЕРМЕНТОВ ВБЛИЗИ ГРАФЕНОВЫХ СЛОЕВ<br><i>Терешкина К.Б., Крупянский Ю.Ф.</i> ..... | 557 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ C<sub>3</sub> ПРИ НАГРЕВЕ В  
АТМОСФЕРЕ АРГОНА

*Дан В.П., Барбин Н.М., Терентьев Д.И., Алексеев С.Г.* ..... 558

СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ  
ФУЛЛЕРЕНОВ – НАНОРАЗМЕРНЫЕ ОПТИЧЕСКИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
ПЕРЕКЛЮЧАТЕЛИ

*Хузин А.А., Туктаров А.Р., Джемилев У.М.* ..... 560

АДСОРБЦИОННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭКЗОГЕННЫХ ТУГОПЛАВКИХ  
НАНОФАЗ С ПАВ РАСПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА И НИКЕЛЯ ПРИ 1500-1650 °С

*Бурцев В.Т., Анучкин С.Н., Минаев Ю.А., Самохин А.В.* ..... 561

НОВЫЙ КЛАСС ВЫСОКОТВЕРДЫХ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ С  
НАНОУГЛЕРОДНОЙ СУБСТРУКТУРОЙ

*Антипов В.И., Виноградов Л.В., Колмаков А.Г., Мухина Ю.Э.* ..... 562

ЗАВИСИМОСТЬ ОТ ПРИРОДЫ РАСТВОРИТЕЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ  
СВОЙСТВ АЭРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ВАНАДИЯ,  
СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ СУШКИ

*Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р.* ..... 563

ЗАВИСИМОСТЬ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ В РЕАКЦИИ  
РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ И ВОДНО-МЕТАНОЛЬНОЙ СМЕСИ АЭРОГЕЛЕЙ НА  
ОСНОВЕ АНАТАЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ  
СУШКИ

*Гаврилов А.И., Балахонов С.В., Чурагулов Б.Р.* ..... 564

ЭТАЛОННЫЕ ОБРАЗЦЫ ДЛЯ МЕТРОЛОГИЧЕСКОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ  
ИЗМЕРЕНИЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ОБЪЕМНЫХ И  
КОМПАКТИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

*Кодесс Б.Н.* ..... 565

**МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ**  
**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**

СИНТЕЗ Рf/C КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ С  
ПРОТОНООБМЕННОЙ МЕМБРАНОЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ  
ПОВЫШЕННОЙ АКТИВНОСТЬЮ И СТАБИЛЬНОСТЬЮ

*Алексеев А.А., Гутерман В.Е., Могучих Е.А., Меньщиков В.С., Волочаев В.А.,  
Табачкова Н.Ю.* ..... 567

ПОЛУЧЕНИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛИЧЕСКИХ  
НАНОПРОВОЛОК

*Клименко А.А., Напольский К.С., Столяров В.С., Скрыбина О.В.* ..... 568

АЛЮМООКСИДНЫЕ НАНОМЕМБРАНЫ С ПОВЫШЕННОЙ  
ЭЛАСТИЧНОСТЬЮ

*Васильев С.Г., Кокатев А.Н., Терлецкая М.А., Яковлева Н.М., Чупахина Е.А.* ..... 570

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3D-ПЕЧАТЬ ИЗ СУСПЕНЗИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НАНОРАЗМЕРНЫЕ ПОРОШКИ РЕЗОРБИРУЕМЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ, ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОСТЕОКОНДУКТИВНОЙ БИОКЕРАМИКИ<br><i>Курбатова С.А., Сафронова Т.В., Евдокимов П.В., Путляев В.И.</i> .....                                                                                                                          | 571 |
| ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАПОЛНЕНИЯ ПОРИСТЫХ МАТРИЦ МЕТАЛЛОМ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ НАНОНИТЕЙ МЕТОДОМ ТЕМПЛАТНОГО ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ<br><i>Леонтьев А.П., Яковлев М.В., Напольский К.С.</i> .....                                                                                                                                                               | 573 |
| БРУШИТОВЫЙ ЦЕМЕНТ, СОДЕРЖАЩИЙ АНТИБИОТИКИ, ДЛЯ КОСТНОЙ ПЛАСТИКИ<br><i>Фомин А.С., Божкова С.А., Фадеева И.В., Рыжов А.П., Полякова Е.М., Баринов С.М.</i> .....                                                                                                                                                                            | 575 |
| МАКРОПОРИСТЫЕ БИОРЕЗОРБИРУЕМЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ ФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ<br><i>Тихонов А.А., Путляев В.И., Евдокимов П.В., Кукуева Е.В.</i> .....                                                                                                                                                                                      | 577 |
| ОЦЕНКА СТРУКТУРЫ И ИЗМЕНЕНИЯ ПОРИСТОСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕМБРАНЫ МЕТОДОМ АСМ<br><i>Чадов К.Ю., Смирнова Н.Н.</i> .....                                                                                                                                                                                                                    | 578 |
| НАНОРАЗМЕРНЫЕ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ АССОЦИАТЫ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА<br><i>Хуснуриялова А.Ф., Сухов А.В., Яхваров Д.Г.</i> .....                                                                                                                                                                | 580 |
| ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЛОКАЛЬНОГО АТОМНОГО СТРОЕНИЯ С РАЗРЕШЕНИЕМ ПО ГЛУБИНЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МУЛЬТИСЛОЙНЫХ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР: КОМПЛЕМЕНТАРНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ РЕНТГЕНОВСКОЙ РЕФЛЕКТОМЕТРИИ И EXAFS-СПЕКТРОСКОПИИ<br><i>Пономарев Д.А., Бабанов Ю.А., Девятериков Д.И., Саламатов Ю.А., Ромашев Л.Н., Устинов В.В., Васин В.В., Агеев А.Л.</i> ..... | 581 |
| РАЗРАБОТКА ПОДХОДОВ К СИНТЕЗУ АНТИБАКТЕРИАЛЬНЫХ НАНОЧАСТИЦ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ<br><i>Ольштрем А.А., Гусельникова О.А., Калачова Е.С.</i> .....                                                                                                                                                                                 | 582 |
| АТОМНО-СИЛОВАЯ МИКРОСКОПИЯ В ИССЛЕДОВАНИИ ВЫСОКОПРОЧНОЙ КЕРАМИКИ С СУБМИКРОННОЙ СТРУКТУРОЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ<br><i>Губарева В.Е., Титов С.А., Михайлина Н.А., Подзорова Л.И., Пенькова О.И.</i> .....                                                                                                                            | 584 |
| ПОЛУЧЕНИЕ НЕКОВАЛЕНТНЫХ КОНЬЮГАТОВ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА С ОЛИГОНУКЛЕОТИДАМИ - ПЕРВЫЙ ЭТАП СОЗДАНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ АССОЦИАТОВ<br><i>Епанчинцева А.В., Воробьев П.Е., Рябчикова Е.И., Пышный Д.В., Пышная И.А.</i> .....                                                                                                                          | 585 |
| АНАЛИЗ ДОМИНИРУЮЩИХ СВОЙСТВ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКОВ И ФЕРРОМАГНЕТИКОВ ПО ЗНАЧЕНИЯМ КРИТЕРИЯ ПОДОБИЯ<br><i>Макаров В.Н., Каныгина О.Н., Гуньков В.В.</i> .....                                                                                                                                                                                    | 587 |



|                                                                                                                                                                                                          |     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| О ВОЗДЕЙСТВИИ СФОКУСИРОВАННОГО СИНЕГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА КАПЛИ РАЗЛИЧНЫХ ЖИДКОСТЕЙ<br><i>Макаров П.Г.</i> .....                                                                                      | 588 |
| АСИММЕТРИЯ ПРОПУСКАНИЯ И ОПТИЧЕСКИЙ ДИОД<br><i>Калмыков А.С., Мелентьев П.Н., Афанасьев А.Е., Балыкин В.И.</i> .....                                                                                     | 589 |
| НАКЛОННЫЙ ПЛАЗМОННЫЙ ИНТЕРФЕРОМЕТР<br><i>Григаченко А.С., Мелентьев П.Н., Калмыков А.С., Кузин А.А., Балыкин В.И.</i> .....                                                                              | 591 |
| ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ГАЗОПОГЛОЩАЮЩИХ ПЛЕНОК ПРИ КОРПУСИРОВАНИИ МИКРОЭЛЕКТРОМЕХАНИЧЕСКИХ СИСТЕМ<br><i>Боев Л.Р., Бойко А.Н.</i> .....                                                         | 592 |
| ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ПОРОШКА $Y_2O_3$ И НАНОДИСПЕРСНОГО $AlN$ НА СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ИЗ НИТРИДА АЛЮМИНИЯ МАРКИ “ГЧ-1”<br><i>Сивков А.А., Иващенко А.С., Шаненков И.И., Гуков М.И.</i> ..... | 593 |
| ПОЛУЧЕНИЕ И АКТИВНОСТЬ ГЕЛЬ- $TiO_2$ С ДОБАВКАМИ $Au$ , $Cu$ , УНТ В ФОТОДЕГРАДАЦИИ КРАСИТЕЛЕЙ<br><i>Заев Д.А., Трофимов Н.С., Троян Д.В., Чехлова Т.К., Михаленко И.И.</i> .....                        | 595 |

**МОЛОДЕЖНАЯ ШКОЛА - КОНФЕРЕНЦИЯ**  
**СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**

|                                                                                                                                                                                                                 |     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНДАМЕНТАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ УЛЬТРАКОРОТКОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ (0, 9) В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ<br><i>Авдеев Д.В., Тучин А.В., Битюцкая Л.А.</i> .....                           | 597 |
| АДСОРБЦИЯ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВОДОРОДА ЧИСТЫМИ И ДОПИРОВАННЫМИ ЛИТИЕМ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ: АВ INITIO МОДЕЛИРОВАНИЕ<br><i>Аникина Е.В.</i> .....                                                                  | 598 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ СПИНЗАВИСИМОЙ ПЕРЕСТРОЙКИ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ОДНОСТЕННЫХ УЛЬТРАКОРОТКИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК (0, 9) В СТАЦИОНАРНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ<br><i>Глушков Г.И., Лямичев А.В., Тучин А.В.</i> .....   | 600 |
| ПОЛУЧЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВОЛОКОН<br><i>Астахов М.В., Казенас Е.Е., Калашиник А.Т., Климонт А.А., Лепкова Т.Л., Стаханова С.В.</i> .....                                  | 602 |
| КОМПОЗИЦИОННЫЕ ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ ОКСИД АЛЮМИНИЯ - ТИТАНА И ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА НА УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ МАТЕРИАЛЕ (УУКМ)<br><i>Синицын Д.Ю., Аникин В.Н., Кузнецов Д.В.</i> ..... | 603 |

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В ВЧЕ РАЗРЯДЕ ПРИ ПОНИЖЕННОМ ДАВЛЕНИИ ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ АДГЕЗИИ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА «ВОЛОКНО-МАТРИЦА» В УГЛЕПЛАСТИКАХ

Скидченко Е.А., Гарифуллин А.Р., Каримуллин И.И., Карноухов А.Е. ..... 604

РЕГИБРИДИЗАЦИОННАЯ МОДЕЛЬ ХЕМОАКТИВНОСТИ ЗАКРЫТОЙ УЛЬТРАКОРОТКОЙ УГЛЕРОДНОЙ НАНОТРУБКИ (5, 5)

Тяпкина В.А., Тучин А.В., Битюцкая Л.А. ..... 606

ПЕРЕСТРОЙКА ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> В СИЛЬНОМ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Тучин А.В., Битюцкая Л.А., Дробышев А.А., Головинский П.А. ..... 608

БИОКОМПОЗИТНЫЙ ПРОТОТИП ЗАДАННОЙ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА КАЛЬЦИЯ И ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ

Зуев Д.М., Климашина Е.С. ..... 609

БИОРЕЗОРБИРУЕМАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ CaK<sub>x</sub>Na<sub>1-x</sub>PO<sub>4</sub>

Орлов Н.К., Милькин П.А., Евдокимов П.В., Путляев В.И. ..... 611

3D-ПЕЧАТЬ РЕЗОРБИРУЕМОЙ ОСТЕОКОНДУКТИВНОЙ БИОКЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ Ca<sub>3-x</sub>M<sub>2x</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>

Путляев В.И., Евдокимов П.В., Сафронова Т.В., Орлов Н.К., Милькин П.А. ..... 612

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИОМАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ

Суюндукова Д.Р. ..... 613

НОВЫЕ ВАРИАНТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ, РАЗРУШЕНИЯ И АГРЕГАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА В ЦЕЛЯХ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Терентьева Е.А., Исаченко А.И., Аняри В.В., Дмитриенко С.Г. ..... 615

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ТОЧЕК В КАЧЕСТВЕ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОЙ МЕТКИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ ДЛЯ АНАЛИЗА ИХ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ЛОКАЛИЗАЦИИ IN VITRO

Попова Н.Р., Попов А.Л., Миронова Е.А., Иванов В.К., Щербаков А.Б. ..... 616

ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРИКЛЕТОЧНОЙ ДОСТАВКИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ МИКРОКАПСУЛ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИТРАТ-СТАБИЛИЗИРОВАННЫМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ДИОКСИДА ЦЕРИЯ

Попова Н.Р., Попов А.Л. ..... 618

СИНТЕЗ НАНОЧАСТИЦ «ЯДРО-ОБОЛОЧКА» СОСТАВА Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> И ИХ СТАБИЛИЗАЦИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДИАГНОСТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В МЕДИЦИНЕ

Пономарева А.Н., Галиуллина Л.Ф., Земцова Е.Г., Смирнов В.М. ..... 619

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НАНОЧАСТИЦ Fe НА ВЕРМИКУЛЬТУРУ

Гавриш И.А., Лебедев С.В. ..... 620

|                                                                                                                                                                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С<br>ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ<br>ФОРМ НАНОЧАСТИЦ ЦИРКОНИЯ В СПЛАВАХ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ<br><i>Казенас Е.К., Волченкова В.А., Андреева Н.А., Дергунова Н.Н., Пенкина Т.Н.,<br/>Фомина А.А.</i> ..... | 622 |
| ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ СЛОЕВ ОКСИДА НИКЕЛЯ<br><i>Кондратьева А.С., Беспалова П.Г., Александров С.Е.</i> .....                                                                                                                                                       | 624 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ<br>КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ<br>НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ПОРОШКА В4С МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО<br>ПРЕССОВАНИЯ<br><i>Панов В.С., Еремеева Ж.В., Лизунов А.И., Мякишева Л.В., Мишунин Д.Ю.,<br/>Апостолова Е.В.</i> .....          | 625 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТА ЗАГРЯЗНЕНИЯ МИШЕНИ ПРИ<br>МАГНЕТРОННО-ИОННОМ РЕАКТИВНОМ РАСПЫЛЕНИИ<br><i>Собольков А.В., Букарев И.М.</i> .....                                                                                                                                            | 627 |
| ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ<br>ДЕФОРМИРУЮЩЕГО ИНСТРУМЕНТА ПОСЛЕ КОМБИНИРОВАННОЙ<br>ОБРАБОТКИ<br><i>Собольков А.В., Бабин Д.М.</i> .....                                                                                                               | 629 |
| СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АНОДНО-<br>ТЕКСТУРИРОВАННОГО АЛЮМИНИЯ<br><i>Кокатев А.Н., Яковлева Н.М., Чупахина Е.А., Васильев С.Г.</i> .....                                                                                                                        | 630 |
| ДИАГНОСТИКА ЛОКАЛИЗОВАННЫХ СОСТОЯНИЙ В 2D<br>ТОПОЛОГИЧЕСКОМ КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ ИЗОЛЯТОРЕ $\text{TiSbS}_2$<br><i>Асадов С.М., Мустафаева С.Н.</i> .....                                                                                                                             | 632 |

## АВТОРСКИЙ УКАЗАТЕЛЬ

### А

|                   |                               |
|-------------------|-------------------------------|
| Абдуллаев А.М.    | 171                           |
| Абдульменова Е.В. | 224                           |
| Абрамчук С.С.     | 246                           |
| Абросимова Г.Е.   | 269, 272, 466                 |
| Авдеев Д.В.       | 597                           |
| Аверин С.В.       | 544                           |
| Агеев А.Л.        | 581                           |
| Агуреев Л.Е.      | 467                           |
| Адигамова М.В.    | 153                           |
| Акопян Т.К.       | 465                           |
| Аксенов Д.А.      | 305                           |
| Аксёнова К.В.     | 346, 347                      |
| Александров С.Е.  | 119, 176, 624                 |
| Алексашин Б.А.    | 536                           |
| Алексеев Н.В.     | 39, 82                        |
| Алексеев С.Г.     | 558                           |
| Алексеев А.А.     | 567                           |
| Алешников А.А.    | 19                            |
| Алибеков С.Я.     | 364                           |
| Алиев А.Д.        | 461                           |
| Алиханян А.С.     | 358, 359                      |
| Алымов М.И.       | 9, 62, 65, 66, 68, 71,<br>283 |
| Амбарян Г.Н.      | 104                           |
| Амелин И.И.       | 185                           |
| Амиров Р.Х.       | 45, 372                       |
| Андреев А.В.      | 330                           |
| Андреева А.В.     | 529, 531                      |
| Андреева Н.А.     | 622                           |
| Андрейков Е.И.    | 497                           |
| Андриевский Р.А.  | 268                           |
| Андрухович И.М.   | 507                           |
| Аникеев А.Н.      | 344                           |
| Аникин В.Н.       | 603                           |
| Аникина Е.В.      | 598                           |
| Анисимова Н.Ю.    | 299                           |

|                   |                    |
|-------------------|--------------------|
| Анкудинов А.Б.    | 65, 66, 68, 71     |
| Анохин Е.А.       | 124                |
| Анохин Е.О.       | 123                |
| Антипов В.И.      | 562                |
| Антонова О.В.     | 297                |
| Антонова О.С.     | 106, 197, 350, 503 |
| Анучина М.М.      | 77                 |
| Анучкин С.Н.      | 561                |
| Анчаров А.И.      | 37                 |
| Апарнев А.И.      | 428                |
| Апостолова Е.В.   | 625                |
| Апями В.В.        | 615                |
| Аракелян С.М.     | 141                |
| Арбенин А.Ю.      | 165                |
| Аронин А.С.       | 269, 272, 466      |
| Арсентьева А.С.   | 344                |
| Асадов С.М.       | 632                |
| Астахов М.В.      | 602                |
| Асташов А.Г.      | 39                 |
| Афанасенкова Е.С. | 117                |
| Афанасьев А.Е.    | 589                |

### Б

|                   |          |
|-------------------|----------|
| Бабакова Е.В.     | 446      |
| Бабанов Ю.А.      | 581      |
| Бабанова О.А.     | 536      |
| Бабин Д.М.        | 629      |
| Багавиева С.К.    | 428      |
| Баграташвили В.Н. | 56       |
| Бажин П.М.        | 475      |
| Базлова Т.А.      | 338      |
| Баикин А.С.       | 341, 414 |
| Балахонов С.В.    | 563, 564 |
| Балыкин В.И.      | 589, 591 |
| Банишев А.А.      | 401      |
| Банишев А.Ф.      | 401      |
| Баранов Г.В.      | 279      |
| Барачевский В.А.  | 145      |

|                          |                                 |
|--------------------------|---------------------------------|
| Барбин Н.М. ....         | 558                             |
| Баринов С.М. ....        | 106, 197, 246, 350,<br>503, 575 |
| Барков К.И. ....         | 445                             |
| Бармин А.А. ....         | 467                             |
| Барон А.В. ....          | 524                             |
| Батраков А.А. ....       | 223                             |
| Бахтеева Н.Д. ....       | 405                             |
| Белич Н.А. ....          | 191                             |
| Белов В.Ю. ....          | 279                             |
| Белов Д.С. ....          | 190                             |
| Белов Н.А. ....          | 316, 338, 465                   |
| Белоусов С.И. ....       | 128                             |
| Бельтюков А.Н. ....      | 409                             |
| Беляков А.В. ....        | 69                              |
| Беляков А.Н. ....        | 304, 320, 323                   |
| Березкина Н.Г. ....      | 117                             |
| Березовская А.А. ....    | 477, 489                        |
| Берендеев Н.Н. ....      | 326                             |
| Берш А.В. ....           | 69, 429                         |
| Беспалова Ж.И. ....      | 262                             |
| Беспалова П.Г. ....      | 624                             |
| Бесполудин В.В. ....     | 226                             |
| Бетехтин В.И. ....       | 332                             |
| Биктагиров Т.Б. ....     | 520                             |
| Бирбилис Н. ....         | 285                             |
| Битюцкая Л.А. ..         | 108, 239, 597, 606,<br>608      |
| Благовещенская Н.В. .... | 78                              |
| Благовещенский Ю.В. .... | 63, 78                          |
| Бланк В.Д. ....          | 442                             |
| Бледнова Ж.М. ....       | 423                             |
| Блинков И.В. ....        | 190, 218                        |
| Бобкова Т.И. ....        | 187                             |
| Бобринская Е.В. ....     | 482                             |
| Бобров А.А. ....         | 302, 324, 327                   |
| Бобрышева Н.П. ....      | 244, 493                        |
| Бобырь В.В. ....         | 387                             |
| Богданов Н.Ю. ....       | 27                              |
| Бодров А.С. ....         | 333                             |
| Боев Л.Р. ....           | 592                             |

|                      |              |
|----------------------|--------------|
| Божкова С.А. ....    | 575          |
| Бойко А.Н. ....      | 592          |
| Болдин М.С. ....     | 63, 279, 472 |
| Болтачев Г.Ш. ....   | 355, 356     |
| Болтынюк Е.В. ....   | 310          |
| Большаков А.Н. ....  | 133          |
| Большухин В.А. ....  | 401          |
| Бондарев А.В. ....   | 132, 190     |
| Бондарчук Д.А. ....  | 189, 226     |
| Бондарь В.С. ....    | 524          |
| Борисова Р.В. ....   | 454          |
| Борисова Ю.И. ....   | 336          |
| Боровицкая И.В. .... | 364          |
| Бородавко В.И. ....  | 439          |
| Бородаев И.А. ....   | 182          |
| Бородин И.Н. ....    | 315          |
| Бородулина И.А. .... | 26, 539      |
| Ботвина Л.Р. ....    | 277          |
| Бочвар Н.Р. ....     | 308          |
| Браже Н.А. ....      | 11           |
| Бреки А.Д. ....      | 176          |
| Бродова И.Г. ....    | 273          |
| Буданов А.В. ....    | 147          |
| Бузлуков А.Л. ....   | 536          |
| Буйлов Н.С. ....     | 445          |
| Букарев И.М. ....    | 627          |
| Букунов К.А. ....    | 451          |
| Булина Н.В. ....     | 26, 539      |
| Бульенков Н.А. ....  | 365          |
| Бурков А.А. ....     | 35           |
| Бурханов Г.С. ....   | 330          |
| Бурцев В.Т. ....     | 561          |
| Бусев С.А. ....      | 400          |
| Бутман М.Ф. ....     | 85, 396      |
| Буяновский И.А. .... | 133          |
| Бычкова М.Я. ....    | 161          |

## В

|                  |                        |
|------------------|------------------------|
| Валеев И. ....   | 284                    |
| Валиев Р.З. .... | 14, 165, 271, 275, 310 |

|                      |               |
|----------------------|---------------|
| Валиев Р.Р. ....     | 296           |
| Валюхов С.Г. ....    | 258           |
| Варюхин В.Н. ....    | 172           |
| Васильев А.А. ....   | 456           |
| Васильев А.В. ....   | 124, 512      |
| Васильев А.Ф. ....   | 517           |
| Васильев П.Н. ....   | 474           |
| Васильев Р.Б. ....   | 362           |
| Васильев С.Г. ....   | 570, 630      |
| Васильева О.В. ....  | 387           |
| Васин В.В. ....      | 581           |
| Вейко В.П. ....      | 237           |
| Веселова И.А. ....   | 11            |
| Викарчук А.А. ....   | 204           |
| Виноградов В.В. .... | 546           |
| Виноградов Л.В. .... | 562           |
| Витязь П.А. ....     | 431, 438, 439 |
| Власкин М.С. ....    | 104, 352      |
| Власов Ю.Н. ....     | 147           |
| Внуков В.И. ....     | 494           |
| Вовкотруб Э.Г. ....  | 368           |
| Волков А.Ю. ....     | 297           |
| Волков Г.М. ....     | 403           |
| Волков Д.В. ....     | 478           |
| Волкова М.Б. ....    | 524           |
| Волкова Я.Ю. ....    | 369           |
| Волокитин О.Г. ....  | 101           |
| Волочаев В.А. ....   | 567           |
| Волхонский А.О. .... | 190           |
| Волченкова В.А. .... | 622           |
| Волынец Г.И. ....    | 151           |
| Воробьев П.Е. ....   | 585           |
| Воробьева Е.А. ....  | 150, 448      |
| Воронин О.С. ....    | 227           |
| Воропай А.А. ....    | 229           |
| Воропай А.Н. ....    | 162, 169      |
| Ворсина И.А. ....    | 37, 59, 60    |
| Восмерилов С.В. .... | 37, 59, 60    |
| Выжва С.А. ....      | 510           |
| Высоцкий В.В. ....   | 400           |

## Г

|                        |               |
|------------------------|---------------|
| Гаан К.В. ....         | 273           |
| Габбасов Б.Ф. ....     | 520           |
| Гавико В.С. ....       | 536           |
| Гаврилов А.И. ....     | 564           |
| Гавриш И.А. ....       | 620           |
| Гадельшин Р.Н. ....    | 459           |
| Гадзаов А.Ф. ....      | 400           |
| Газизова М.Ю. ....     | 192, 193      |
| Галиуллина Л.Ф. ....   | 619           |
| Галкин А.С. ....       | 442           |
| Галкин С.П. ....       | 287           |
| Гапеев А.Б. ....       | 542           |
| Гарифуллин А.Р. ....   | 604           |
| Гаршев А.В. ....       | 362, 486, 502 |
| Гасенкова И.В. ....    | 507           |
| Гатина Э.Н. ....       | 103           |
| Гафаров Р.Е. ....      | 101           |
| Гафуров М.Р. ....      | 520           |
| Гацаев З.Ш. ....       | 406           |
| Гашков М.А. ....       | 355, 356      |
| Герасимов К.Б. ....    | 26            |
| Герасимова В.И. ....   | 56            |
| Герашенков Д.А. ....   | 187           |
| Гильмутдинов Ф.З. .... | 409           |
| Гиматдинова Г.Р. ....  | 459           |
| Гирсова С.Л. ....      | 144           |
| Глезер А.М. ....       | 422           |
| Глухов И.А. ....       | 446           |
| Глушков Г.И. ....      | 600           |
| Гневашев С.Г. ....     | 425           |
| Гнедовец А.Г. ....     | 65, 68        |
| Годымчук А.Ю. ....     | 94            |
| Голиков А.Н. ....      | 454           |
| Головинский П.А. ....  | 608           |
| Головкова Е.А. ....    | 128           |
| Головнев Ю.Ф. ....     | 159           |
| Голосная М.Н. ....     | 83            |
| Голосов Е.В. ....      | 139           |
| Голубев Е.К. ....      | 128, 460      |

|                        |               |
|------------------------|---------------|
| Голышев А.А. ....      | 295           |
| Гольдберг М.А. ....    | 106, 503      |
| Гольцев В.Ю. ....      | 527           |
| Гончарова Е.Н. ....    | 217           |
| Гончарук Г.П. ....     | 460           |
| Горбаненко В.М. ....   | 27            |
| Горбаненко М.А. ....   | 27            |
| Горбачев Е.А. ....     | 100           |
| Горбунов А.В. ....     | 249           |
| Горельшева В.Е. ....   | 425           |
| Горкуша О.А. ....      | 540           |
| Городецкий Р.С. ....   | 107           |
| Горшенков М.В. ....    | 299, 300      |
| Горячая А.В. ....      | 529           |
| Гранкина Т.Ю. ....     | 400           |
| Гранько С.В. ....      | 97            |
| Грасс В.Э. ....        | 394           |
| Грасюк А.З. ....       | 156           |
| Гребенщикова М.М. .... | 253           |
| Гребенюк Т.И. ....     | 46, 366       |
| Гревцева И.Г. ....     | 483           |
| Грибов П.А. ....       | 90            |
| Григоренко А.В. ....   | 352           |
| Григорьев Е.Г. ....    | 375           |
| Григорьева А.В. ....   | 240           |
| Григорьева Т.Ф. ....   | 8, 37, 59, 60 |
| Гритченко А.С. ....    | 591           |
| Громов В.Е. ....       | 217, 346, 347 |
| Губарева В.Е. ....     | 584           |
| Губин С.П. ....        | 157           |
| Гуда А.А. ....         | 389           |
| Гудилин Е.А. ....      | 11, 240       |
| Гуков М.И. ....        | 593           |
| Гульбин В.Н. ....      | 408           |
| Гундеров Д.В. ....     | 305, 310      |
| Гуныхов В.В. ....      | 587           |
| Гурьянов А.М. ....     | 72            |
| Гусейнов Г.Г. ....     | 42, 50        |
| Гусельникова О.А. .... | 582           |
| Гутерман В.Е. ....     | 567           |
| Гуткин М.Ю. ....       | 509           |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| Гущин Г.В. .... | 168 |
|-----------------|-----|

## Д

|                       |                                                          |
|-----------------------|----------------------------------------------------------|
| Дадашев Р.Х. ....     | 406                                                      |
| Дайюб Т. ....         | 414                                                      |
| Дан В.П. ....         | 558                                                      |
| Данилов В.И. ....     | 292                                                      |
| Даудова А.Л. ....     | 546                                                      |
| Дашеев Д.Э. ....      | 74, 211, 265                                             |
| Десятериков Д.И. .... | 581                                                      |
| Десяткина Е.Т. ....   | 37, 59, 60                                               |
| Дедков Д.В. ....      | 371                                                      |
| Дедюлина О.К. ....    | 443                                                      |
| Деев А.А. ....        | 387                                                      |
| Демина Л.И. ....      | 461                                                      |
| Денисенко А.В. ....   | 206                                                      |
| Денисов В.Н. ....     | 442                                                      |
| Денисов М.С. ....     | 342                                                      |
| Дергунова Н.Н. ....   | 622                                                      |
| Деспотули А.Л. ....   | 529, 531                                                 |
| Джемилев У.М. ....    | 560                                                      |
| Дженлода Р.Х. ....    | 480                                                      |
| Дзидзигури Э.Л. ....  | 456                                                      |
| Дмитренко О.П. ....   | 510                                                      |
| Дмитриев А.В. ....    | 377, 441                                                 |
| Дмитриенко С.Г. ....  | 615                                                      |
| Добаткин С.В. ..      | 277, 285, 287, 299,<br>300, 307, 308, 320, 321, 329, 330 |
| Добаткина Т.В. ....   | 335                                                      |
| Домашевская Э.П. .... | 147, 389, 409,<br>445                                    |
| Донцов А.И. ....      | 231, 514                                                 |
| Дорогин Л.М. ....     | 204                                                      |
| Дорогов М.В. ....     | 204                                                      |
| Дорошенко В.В. ....   | 338                                                      |
| Дробышев А.А. ....    | 608                                                      |
| Дроздов А.С. ....     | 546                                                      |
| Дроздова Е.И. ....    | 365                                                      |
| Дудко В.А. ....       | 336                                                      |
| Дудник А.И. ....      | 92                                                       |

## Е

|                  |                         |
|------------------|-------------------------|
| Евдокимов П.В.   | 121, 571, 577, 611, 612 |
| Егунова О.Р.     | 480                     |
| Ежова Ж.А.       | 461                     |
| Екимов Е.А.      | 365                     |
| Елисеев А.А.     | 17, 123, 124            |
| Елистратова М.А. | 469                     |
| Елшина Л.А.      | 368, 411                |
| Емельченко Г.А.  | 452                     |
| Еникеев Н.А.     | 285                     |
| Енютин И.В.      | 162                     |
| Епанчинцева А.В. | 585                     |
| Еремеева Ж.В.    | 467, 625                |
| Еременко И.Л.    | 56                      |
| Ерёмин С.А.      | 232                     |
| Еремина Н.В.     | 26, 539                 |
| Еремина О.Е.     | 11                      |
| Ермаков А.Е.     | 536                     |
| Ермаков А.М.     | 542                     |
| Ерошенко А.Ю.    | 292, 446                |
| Ерубаев Е.А.     | 193                     |
| Ершов И.В.       | 163, 166                |
| Ефимов А.А.      | 75                      |

## Ж

|                  |          |
|------------------|----------|
| Жариков Е.В.     | 392      |
| Желиговская Е.А. | 365      |
| Желтухин В.С.    | 182      |
| Желтякова И.С.   | 494      |
| Животенко О.С.   | 514      |
| Жигалина О.М.    | 257      |
| Жигач А.Н.       | 117      |
| Жидков М.В.      | 139      |
| Жилин А.С.       | 317      |
| Жиляева Н.А.     | 456      |
| Житов В.А.       | 148, 544 |
| Жолнин А.Г.      | 375      |
| Жук А.З.         | 104, 352 |

|                |     |
|----------------|-----|
| Жуков А.С.     | 387 |
| Жуковский П.В. | 521 |

## З

|                  |                     |
|------------------|---------------------|
| Забелин С.Ф.     | 283                 |
| Заводинский В.Г. | 235, 412, 540       |
| Заворотный Ю.С.  | 56                  |
| Загорский Д.Л.   | 220                 |
| Заев Д.А.        | 595                 |
| Зайцев А.В.      | 35, 371             |
| Зайцев А.И.      | 339                 |
| Зайцев Д.Д.      | 100                 |
| Замулаева Е.И.   | 142, 523            |
| Занин А.А.       | 350                 |
| Запевалова Е.С.  | 380                 |
| Захаров Л.Ю.     | 148, 544            |
| Захаров Н.А.     | 461                 |
| Захаров Ю.А.     | 229                 |
| Захарова Г.С.    | 107, 497            |
| Захарова И.Б.    | 469                 |
| Захарова Т.В.    | 461                 |
| Зверькова И.И.   | 452                 |
| Зеленкова Т.Н.   | 233                 |
| Зеленский В.А.   | 65, 66, 68, 71, 283 |
| Зелепугин С.А.   | 333                 |
| Земцова Е.Г.     | 165, 555, 619       |
| Золотая П.С.     | 457                 |
| Зубко И.Ю.       | 449                 |
| Зуев Д.М.        | 609                 |
| Зыонг Ч.Т.Т.     | 392                 |

## И

|                |                   |
|----------------|-------------------|
| Ибрагимов Е.А. | 446               |
| Иванников А.Ю. | 197               |
| Иванов Б.С.    | 467               |
| Иванов В.В.    | 75, 162, 169, 534 |
| Иванов В.К.    | 616               |
| Иванов Д.А.    | 223               |
| Иванов И.В.    | 481               |



|                      |               |
|----------------------|---------------|
| Иванов Л.А. ....     | 330           |
| Иванов М.Б. ....     | 192, 193, 276 |
| Иванов Ю.Ф. ....     | 217, 346, 347 |
| Иванова Н.В. ....    | 229           |
| Ивашутенко А.С. .... | 313, 593      |
| Игонина Е.Д. ....    | 470           |
| Иевлев В.М. ....     | 13, 129, 154  |
| Ильинова Т.Н. ....   | 414, 482      |
| Илясов В.В. ....     | 163, 166      |
| Илясова О.В. ....    | 166           |
| Инжеваткин Е.В. .... | 524           |
| Ионин А.А. ....      | 139           |
| Исаева Н.В. ....     | 63, 78        |
| Исаченко А.И. ....   | 615           |
| Истомин П.В. ....    | 394           |
| Истомина Е.И. ....   | 394           |
| Исупов В.П. ....     | 26, 539       |

## К

|                      |               |
|----------------------|---------------|
| Кадомцев А.Г. ....   | 332           |
| Казакова Г.К. ....   | 98            |
| Казанцев С.О. ....   | 30            |
| Казенас Е.Е. ....    | 602           |
| Казенас Е.К. ....    | 622           |
| Казин П.Е. ....      | 100, 123, 124 |
| Кайбышев Р.О. ....   | 320           |
| Калачова Е.С. ....   | 582           |
| Калашник А.Т. ....   | 602           |
| Калашников А.В. .... | 108           |
| Калиненко А.А. ....  | 323, 349      |
| Калинин Ю.Е. ....    | 19, 521       |
| Калита В.И. ....     | 197           |
| Калмыков А.С. ....   | 589, 591      |
| Каминская Т.П. ....  | 330           |
| Каминский О.И. ....  | 235           |
| Камынина Е.Д. ....   | 483           |
| Канныкин С.В. ....   | 405, 414, 482 |
| Канушкин А.И. ....   | 467           |
| Каныгина О.Н. ....   | 587           |
| Каплан М.А. ....     | 341           |

|                              |                              |
|------------------------------|------------------------------|
| Карамышева Н.А. ....         | 339                          |
| Карасев Н.С. ....            | 85, 396                      |
| Карасева С.А. ....           | 496                          |
| Кардашев Б.К. ....           | 332                          |
| Карзин В.В. ....             | 236                          |
| Каримуллин И.И. ....         | 604                          |
| Карлагина Ю.Ю. ....          | 237                          |
| Карноухов А.Е. ....          | 604                          |
| Карпов И.В. ....             | 500                          |
| Карпов М.И. ....             | 494                          |
| Карпов О.Н. ....             | 110                          |
| Карпович В.А. ....           | 151                          |
| Карпович Н.Ф. ....           | 35, 53                       |
| Каспер Ю.В. ....             | 239                          |
| Кашина А.В. ....             | 481                          |
| Кашкаров В.М. ....           | 409                          |
| Квашничев А.Г. ....          | 411                          |
| Кечекьян А.С. ....           | 460                          |
| Кийко В.М. ....              | 386                          |
| Кильмаметов А. ....          | 307                          |
| Кириченко А.Н. ....          | 156                          |
| Кирпичёв Д.Е. ....           | 82                           |
| Кирина Н.В. ....             | 426                          |
| Кириханцев-Корнеев Ф.В. .... | 132, 135, 142, 161, 196, 523 |
| Киселев А.С. ....            | 111                          |
| Киселев В.И. ....            | 45                           |
| Киселев М.Р. ....            | 461                          |
| Киселева Т.Ю. ....           | 37                           |
| Киселевский М.В. ....        | 299                          |
| Кияева И.А. ....             | 520                          |
| Класен Е.Н. ....             | 131                          |
| Класен Н.В. ....             | 131                          |
| Климашина Е.С. ....          | 121, 548, 550, 552, 609      |
| Клименко А.А. ....           | 568                          |
| Клименко С.А. ....           | 438                          |
| Климин С.А. ....             | 442                          |
| Климова М.В. ....            | 485                          |
| Климонт А.А. ....            | 602                          |
| Клочихина А.В. ....          | 174                          |

|                                    |                                           |                           |               |
|------------------------------------|-------------------------------------------|---------------------------|---------------|
| Клубович В.В.....                  | 131                                       | Комлев Д.И.....           | 197           |
| Клунникова Ю.В. ....               | 189                                       | Конашков В.В. ....        | 280           |
| Кляцкина Е.А. ....                 | 375                                       | Кондратенко Т.С. ....     | 483           |
| Кнотько А.В.....                   | 111, 120, 515, 548,<br>552, 553           | Кондратьева А.С. ....     | 624           |
| Кобелев Н.П.....                   | 131                                       | Кондрашов К.В. ....       | 353           |
| Кобрянский В.М.....                | 526                                       | Коновалов А.А. ....       | 106           |
| Ковалев Д.Ю. ....                  | 24, 311                                   | Константиновская М.В..... | 429           |
| Ковалева Е.Д.....                  | 341                                       | Конушкин С.В.....         | 341           |
| Ковалева С.А. ....                 | 37, 60                                    | Конькова Т.Н.....         | 284           |
| Ковалевская Ж.Г. ....              | 446                                       | Копылов В.И. ....         | 324, 326      |
| Ковалевский А.А. 97, 113, 241, 255 |                                           | Коржов В.П. ....          | 386, 494      |
| Коваль Е.М. ....                   | 461                                       | Корзников А.В. ....       | 284           |
| Кодесс Б.Н. ....                   | 168, 565                                  | Корзникова Г.Ф.....       | 284           |
| Козик В.В.....                     | 489                                       | Корзун К.А. ....          | 113           |
| Козлов А.Ю. ....                   | 204                                       | Корнеева Н.В.....         | 374           |
| Козлов Д.А. ....                   | 486, 502                                  | Корнилов Д.Ю. ....        | 157           |
| Козлова М.А. ....                  | 244                                       | Коровин С.А.....          | 32            |
| Козлова Н.А. ....                  | 324, 326                                  | Королёва М.Ю. ....        | 506           |
| Козлова О.В. ....                  | 233                                       | Королькова И.Г. ....      | 335           |
| Козулин А.А. ....                  | 291                                       | Короткова В.В.....        | 327           |
| Кокатев А.Н. ....                  | 570, 630                                  | Косинов Д.А. ....         | 347           |
| Кокшаров В.С. ....                 | 371                                       | Костерев В.Б.....         | 347           |
| Колдаев А.В.....                   | 339                                       | Костиков В.И. ....        | 467           |
| Колендо А.Ю. ....                  | 510                                       | Костылев В.А. ....        | 12            |
| Колесник И.В.....                  | 470                                       | Костюченко А.В.....       | 129           |
| Колесников Е.А. ....               | 240                                       | Котельников П.В.....      | 280           |
| Колесникова А.Л. ....              | 509                                       | Котельникова С.В. ....    | 115           |
| Колмаков А.Г....                   | 341, 358, 359, 420,<br>431, 438, 439, 562 | Котов В.М.....            | 544           |
| Колобов Ю.Р.....                   | 139, 237, 332                             | Котов Д.А. ....           | 97, 113       |
| Колобова А.Ю. ....                 | 139, 276, 295                             | Кочанов Г.П. ....         | 350           |
| Колосов В.Н.....                   | 33                                        | Кочетов Н.А. ....         | 195, 311, 397 |
| Колпаков Н.С.....                  | 408                                       | Кочкина Н.Е. ....         | 396           |
| Колыванов Е.Л. ....                | 131                                       | Красиков А.В. ....        | 187           |
| Кольцова Т.С. ....                 | 517                                       | Красильников В.В.....     | 393, 443      |
| Кольцова Э.М. ....                 | 504                                       | Красильникова О.К.....    | 400           |
| Комар О.М. ....                    | 97, 113, 241, 255                         | Красников В.С. ....       | 184           |
| Комаров А.И. ....                  | 80, 457                                   | Красновейкин В.А. ....    | 291           |
| Комарова В.И. ....                 | 80, 457                                   | Красова А.С.....          | 481           |
| Комкова Д.А. ....                  | 297                                       | Краузе С.....             | 223           |
|                                    |                                           | Кривцов Г.Г.....          | 77            |
|                                    |                                           | Кротова Л.И. ....         | 56            |

|                         |                    |
|-------------------------|--------------------|
| Крупянский Ю.Ф. ....    | 557                |
| Крутских Н.А. ....      | 364                |
| Крутько В.К. ....       | 548, 552           |
| Крыжанов М.В. ....      | 33                 |
| Крылов И.К. ....        | 374                |
| Крюков Ю.А. ....        | 169                |
| Кряжев Ю.Г. ....        | 380                |
| Кудинов В.В. ....       | 374                |
| Кудреватых Н.В. ....    | 330                |
| Кудров Б.В. ....        | 117                |
| Кудряшов А.Е. ....      | 209, 523           |
| Кудряшов С.И. ....      | 139                |
| Кузин А.А. ....         | 591                |
| Кузина М.А. ....        | 121                |
| Кузнецов Д.В. ....      | 603                |
| Кузнецов М.А. ....      | 415                |
| Кузнецов Н.Т. ....      | 461                |
| Кузнецов П.А. ....      | 387, 517           |
| Кузнецов П.И. ....      | 148, 544           |
| Кузьменко А.П. ....     | 412                |
| Кузьменко Н.Е. ....     | 83                 |
| Кузьмин В.И. ....       | 400                |
| Кузьмина В.О. ....      | 243                |
| Кукуева Е.В. ....       | 111, 577           |
| Кулагин В.В. ....       | 250                |
| Кулак М.М. ....         | 131                |
| Куликов П.П. ....       | 529                |
| Кулиш Н.П. ....         | 510                |
| Кульбаков А.А. ....     | 488                |
| Кульницкий Б.А. ....    | 377, 441           |
| Курбангалеева А.Р. .... | 459                |
| Курбаткина В.В. ....    | 397                |
| Курбатова С.А. ....     | 571                |
| Курзина И.А. ....       | 208, 477, 489, 496 |
| Куриганова А.Б. ....    | 46, 366, 488       |
| Куркин Т.С. ....        | 460                |
| Кусакин П.С. ....       | 323, 349           |
| Кусков А.Н. ....        | 529                |
| Кусков М.Л. ....        | 117                |
| Кутровская С.В. ....    | 141                |
| Кучевол Н.В. ....       | 510                |

|                   |     |
|-------------------|-----|
| Кучерик А.О. .... | 141 |
|-------------------|-----|

## Л

|                      |                                                                      |
|----------------------|----------------------------------------------------------------------|
| Ладыгин С.Ю. ....    | 344                                                                  |
| Лазарева Е.П. ....   | 362                                                                  |
| Ланцев Е.А. ....     | 63, 279, 302                                                         |
| Лапина А.Е. ....     | 211, 265                                                             |
| Лаптев И.Н. ....     | 467                                                                  |
| Лапуть О.А. ....     | 208                                                                  |
| Ларионов Д.С. ....   | 121, 548, 552                                                        |
| Ларичев М.Н. ....    | 95                                                                   |
| Ларичева О.О. ....   | 95                                                                   |
| Лебедев В.А. ....    | 486, 502                                                             |
| Лебедев В.М. ....    | 72                                                                   |
| Лебедев В.Т. ....    | 72                                                                   |
| Лебедев Д.Н. ....    | 209                                                                  |
| Лебедев О.В. ....    | 460                                                                  |
| Лебедев С.В. ....    | 620                                                                  |
| Левашов Е.А. ....    | 24, 132, 135, 142,<br>161, 195, 209, 311, 384, 397, 399,<br>499, 523 |
| Левин И.С. ....      | 136                                                                  |
| Левченко В.А. ....   | 133                                                                  |
| Лейпунский И.О. .... | 117                                                                  |
| Леньшин А.С. ....    | 409                                                                  |
| Леонова Ю.О. ....    | 341                                                                  |
| Леонтьев А.П. ....   | 573                                                                  |
| Леонтьев И.Н. ....   | 46, 366, 478, 488                                                    |
| Леонтьев Л.И. ....   | 12                                                                   |
| Леонтьев Н.Г. ....   | 478                                                                  |
| Лепешев А.А. ....    | 500                                                                  |
| Лепкова Т.Л. ....    | 602                                                                  |
| Лигачев А.Е. ....    | 139                                                                  |
| Лизунов А.И. ....    | 625                                                                  |
| Лизунова А.А. ....   | 75                                                                   |
| Липкин В.М. ....     | 262                                                                  |
| Липкин С.М. ....     | 262                                                                  |
| Лисафин А.Б. ....    | 27                                                                   |
| Лисин В.Л. ....      | 12                                                                   |
| Лисицин А.В. ....    | 352                                                                  |

Литвинова И.С. ....82, 375  
Литовченко Н.В. ....195  
Логинов А.В. ....428  
Логинов П.А. ....384, 399, 499  
Ложкомоев А.С. ....30  
Ломакин И.В. ....296  
Лопатин Ю.Г. ....302  
Лошкарев А.А. ....534  
Лошманов Л.П. ....527  
Лубенченко А.В. ....223  
Лубенченко О.И. ....223  
Луговская А.С. ....320  
Лузанов В.А. ....148  
Лузянин С.Е. ....177  
Лузянина Н.В. ....177  
Лукашин А.В. ....17  
Лукиянчук И.В. ....153  
Лукьянова Е.А. ....299, 300, 335  
Лукьянова О.А. ....393, 443  
Лученок А.Р. ....426  
Лылина М.М. ....390  
Лыткина Д.Н. ....477, 489  
Лышко Ю.С. ....533  
Лямичев А.В. ....600  
Ляхов Н.З. ....8, 37, 59, 60  
Ляховицкий М.М. ....537

## **М**

Monclús M.A. ....310  
Магомедов М.Н. ....41, 48  
Мазалов Д.Ю. ....69, 429  
Майер А.Е. ....44, 184, 185, 315, 383  
Майер П.Н. ....44  
Макаревич К.С. ....35  
Макаров В.Н. ....587  
Макаров П.Г. ....588  
Макаров С.В. ....139  
Максименко А.А. ....231  
Максимов Г.В. ....11  
Максимов Н.Г. ....524

Макунин А.В. ....77, 150  
Маликов А.Г. ....249  
Малиновский А.И. ....151  
Малюков С.П. ....189, 226  
Мамин Г.В. ....520  
Мамонов В.И. ....374  
Манакова О.С. ....523  
Манохин А.А. ....542  
Манохин С.С. ....237, 276, 295, 332  
Маренкин С.Ф. ....203, 474  
Марков А.Б. ....144  
Мартыненко Н.С. ....285, 299, 300  
Марценюк А.В. ....408  
Марченко Е.А. ....136  
Масалов В.М. ....452  
Масленников Д.В. ....91  
Масленникова Т.П. ....103  
Матвеев В.В. ....461  
Матвеев Д.В. ....272, 466  
Матвеев В.Н. ....133  
Матвиенко А.А. ....90, 91  
Матейшина Ю.Г. ....428, 533  
Медведев Е.Ю. ....536  
Межидов В.Х. ....171, 406, 546  
Мезенов Ю.А. ....493  
Мезрин А.М. ....220  
Мейснер Л.Л. ....144  
Мейснер С.Н. ....144  
Мелентьев П.Н. ....589, 591  
Меленчук Е.В. ....233  
Мелехин Н.В. ....279  
Мелешко Т.К. ....481  
Мельник Ю.И. ....78  
Меньшиков В.С. ....567  
Меренков И.С. ....138  
Месхи Б.Ч. ....166  
Микитаев М.А. ....435  
Милькин П.А. ....611, 612  
Миляев А.И. ....66  
Миляев И.М. ....66  
Минаев Ю.А. ....561

Минеев Н.А. ....364  
Минина Н.А. ....537  
Миронов М.М. ....253  
Миронов С.Ю. ....284  
Миронов Ю.П. ....144  
Миронова Е.А. ....616  
Мисоченко А.А. ....375  
Митрофанов А.А. ....89, 116, 126  
Митрофанова Е.С. ....100  
Миттова И.Я. ....260  
Михайлина Н.А. ....584  
Михайличенко А.И. ....206  
Михайлов Б.П. ....364  
Михайлова А.Б. ....364  
Михалевский В. ....203  
Михаленко И.И. ....595  
Михин А.А. ....56  
Мишаков Г.В. ....56  
Мишунин Д.Ю. ....625  
Могучих Е.А. ....567  
Модина Ю.М. ....296  
Молодец А.М. ....295  
Мордасова Е.А. ....509  
Морозов А.Н. ....206  
Морозов К.В. ....346  
Морозов М.М. ....300  
Морозов Н.В. ....156  
Морозов Н.Ф. ....555  
Морозова А.А. ....236  
Морозова А.И. ....304  
Морозова В.П. ....153  
Москвичев Е.Н. ....291  
Мосягин И.П. ....244, 493  
Моходоева О.Б. ....480  
Муравьёва Т.И. ....220  
Муратов Д.Г. ....456  
Мурашкин М.Ю. ....275  
Мурашов А.А. ....326, 327  
Мусская О.Н. ....548, 552  
Мустафаева С.Н. ....632  
Мухина Ю.Э. ....562

Мушников Н.В. .... 536  
Мыльников Д.А. .... 75  
Мышляев М.М. .... 131, 284  
Мякишева Л.В. .... 625  
Мясниченко В.С. .... 250

## **Н**

Надуткин А.В. .... 394  
Напольский К.С. 227, 470, 568, 573  
Нарыкова М.В. .... 332  
Насакина Е.О. .... 341  
Настовьяк А.Г. .... 200  
Наумкин А.В. .... 372  
Наумова Е.А. .... 338  
Немерюк А.М. .... 390  
Неустроев Е.П. .... 491  
Нечаев Ю.С. .... 416, 418  
Нечаева Е.Н. .... 168  
Низамова А.Н. .... 212  
Никитин С.М. .... 379  
Никитина Е.А. .... 379  
Никитина Н.А. .... 83  
Никифорова С.М. .... 317  
Николаев Н.С. .... 92  
Никонорова Н.И. .... 246  
Никульченков Н.Н. .... 280  
Новиков В.Ю. .... 443  
Новиков И.Н. .... 27  
Новожилов Н.В. .... 252  
Ноговицына М.В. .... 491  
Нохрин А.В. 63, 279, 302, 324, 326,  
327, 472  
Нургуглеев Д.А. .... 159

## **О**

Облонкова Е.С. .... 460  
Овченков Е.А. .... 77  
Овчинников Н.Л. .... 85, 396  
Оглезнева Н.П. .... 273

|                  |               |
|------------------|---------------|
| Одинцова Г.В.    | 237           |
| Озерец Н.Н.      | 317           |
| Озерин А.Н.      | 460           |
| Озур Е.Г.        | 144           |
| Окадьев Р.С.     | 449           |
| Оленева П.А.     | 89, 116       |
| Ольштрем А.А.    | 582           |
| Онанко А.П.      | 510           |
| Онанко Ю.А.      | 510           |
| Опарина И.Б.     | 420           |
| Орда Д.В.        | 80            |
| Орлинский С.Б.   | 520           |
| Орлов В.М.       | 33            |
| Орлов М.А.       | 461           |
| Орлов Н.К.       | 550, 611, 612 |
| Осипов А.В.      | 141           |
| Осмоловская О.М. | 115, 244, 493 |
| Осмоловский М.Г. | 115, 244, 493 |
| Охлопкова Т.А.   | 454           |

## **П**

|                    |          |
|--------------------|----------|
| Павлов Ю.С.        | 415      |
| Паволоцкий А.Б.    | 223      |
| Пакленков В.В.     | 512      |
| Панин В.Е.         | 249      |
| Панкратов Д.А.     | 77       |
| Панов В.С.         | 625      |
| Панчук В.В.        | 110      |
| Папина Ю.В.        | 94       |
| Пасько М.И.        | 172, 179 |
| Пахило-Дарьял И.О. | 39, 62   |
| Пацера Е.И.        | 397      |
| Пенкина Т.Н.       | 622      |
| Пенькова О.И.      | 584      |
| Пенязьков О.Г.     | 29       |
| Перегудов О.А.     | 346      |
| Пермякова И.Е.     | 422      |
| Першина Е.А.       | 272, 466 |
| Петржик М.И.       | 161, 382 |
| Петросян Т.К.      | 369      |

|                 |                    |
|-----------------|--------------------|
| Петров А.А.     | 214                |
| Петрова А.Н.    | 273                |
| Петрова С.А.    | 12                 |
| Петрунин В.Ф.   | 32                 |
| Петухова Ю.В.   | 493                |
| Печникова А.А.  | 215                |
| Пивоварова Л.Н. | 103                |
| Пилосан С.Х.    | 156                |
| Пискунов А.В.   | 302, 324, 326, 327 |
| Пичкур Е.Б.     | 128                |
| Пичугина Д.А.   | 83                 |
| Пиянзина К.И.   | 203                |
| Плюснин П.Е.    | 86                 |
| Погожев Ю.С.    | 24, 195, 311       |
| Погорелко В.В.  | 184, 383           |
| Подболотов К.Б. | 54                 |
| Подвальная Н.В. | 107                |
| Подзорова Л.И.  | 584                |
| Покрасин М.А.   | 537                |
| Полетика Т.М.   | 144                |
| Политова Г.А.   | 330                |
| Полякова Е.М.   | 575                |
| Полякова Н.Ю.   | 88                 |
| Пономарев В.А.  | 196                |
| Пономарев Д.А.  | 581                |
| Пономарева А.Н. | 165, 619           |
| Попов А.А.      | 63, 86, 279, 472   |
| Попов А.Л.      | 616, 618           |
| Попов В.К.      | 56                 |
| Попова И.Г.     | 163, 166           |
| Попова Н.А.     | 392, 504           |
| Попова Н.Р.     | 616, 618           |
| Потанин А.Ю.    | 24, 195, 209       |
| Почивалов Ю.И.  | 249                |
| Пресняков М.Ю.  | 394                |
| Приезжева А.Н.  | 204                |
| Притоцкая А.П.  | 199                |
| Притоцкий Е.М.  | 199                |
| Продайвода Г.Т. | 510                |
| Прокушева Е.Р.  | 514                |

|                       |                                                         |
|-----------------------|---------------------------------------------------------|
| Просвирнин Д.В. ....  | 285, 308, 321,<br>358, 359                              |
| Просвинова А.О. ....  | 51                                                      |
| Прохоров Д.В. ....    | 494                                                     |
| Прудников А.М. ....   | 172, 179                                                |
| Псахье С.Г. ....      | 432                                                     |
| Пугачевский М.А. .... | 53                                                      |
| Пузырев И.С. ....     | 497                                                     |
| Пузырь А.П. ....      | 524                                                     |
| Пурчек Г. ....        | 308                                                     |
| Путляев В.И. ....     | 98, 111, 121, 548,<br>550, 552, 553, 571, 577, 611, 612 |
| Пухова И.В. ....      | 208                                                     |
| Пынькин А.М. ....     | 439                                                     |
| Пыхова Н.В. ....      | 377, 441                                                |
| Пышная И.А. ....      | 585                                                     |
| Пышный Д.В. ....      | 585                                                     |
| Пячин С.А. ....       | 35                                                      |

## **Р**

|                     |                         |
|---------------------|-------------------------|
| Рааб Г.И. ....      | 271, 299, 305, 308, 321 |
| Рабинович О.С. .... | 151                     |
| Радюк А.А. ....     | 197                     |
| Разоренов С.В. .... | 273                     |
| Ревина А.А. ....    | 400, 415                |
| Рогаткина Е.В. .... | 246                     |
| Родин И.Д. ....     | 252                     |
| Романов А.Е. ....   | 204, 509                |
| Романов В.В. ....   | 237                     |
| Романов Д.А. ....   | 217                     |
| Романов Н.М. ....   | 469                     |
| Ромашев Л.Н. ....   | 581                     |
| Росляков И.В. ....  | 100                     |
| Ротштейн В.П. ....  | 144                     |
| Рохлин Л.Л. ....    | 329, 335                |
| Рошупкин В.В. ....  | 537                     |
| Рубцов Н.М. ....    | 71                      |
| Руднев В.С. ....    | 153                     |
| Руднев Е.В. ....    | 147                     |
| Рудштейн Р.И. ....  | 467                     |

|                       |               |
|-----------------------|---------------|
| Румянцев Ю.М. ....    | 181           |
| Русинов П.О. ....     | 423           |
| Рыбак Г.А. ....       | 247           |
| Рыбакова А.В. ....    | 542           |
| Рыбальченко О.В. .... | 277, 285, 321 |
| Рыжкова Г.С. ....     | 19            |
| Рыжов А.П. ....       | 575           |
| Рябова Л.И. ....      | 362           |
| Рябцев С.В. ....      | 147, 154      |
| Рябчикова Е.И. ....   | 585           |

## **С**

|                       |                                     |
|-----------------------|-------------------------------------|
| Саверченко В.И. ....  | 29                                  |
| Савин В.В. ....       | 38                                  |
| Савина Л.А. ....      | 38                                  |
| Савонина Е.Ю. ....    | 480                                 |
| Савушкина С.В. ....   | 467                                 |
| Саенко А.В. ....      | 226                                 |
| Саиджонов Б.М. ....   | 362                                 |
| Саламатов Ю.А. ....   | 581                                 |
| Салищев Г.А. ....     | 299, 329                            |
| Самойлов А.М. ....    | 154                                 |
| Самохин А.В. ....     | 39, 82, 358, 359, 561               |
| Самошина М.Е. ....    | 316                                 |
| Самышкин В.Д. ....    | 353                                 |
| Сапрыкин А.А. ....    | 446                                 |
| Сафронова О.А. ....   | 117                                 |
| Сафронова Т.В. ..     | 98, 111, 548, 552,<br>553, 571, 612 |
| Сахаров Н.В. ....     | 63, 279, 324                        |
| Сачек Б.Я. ....       | 220                                 |
| Сдобняков Н.Ю. ....   | 250, 252                            |
| Севостьянов М.А. .... | 341                                 |
| Седухин В.В. ....     | 344                                 |
| Семенов А.П. ....     | 463                                 |
| Семенов Б.Н. ....     | 555                                 |
| Семенова А.А. ....    | 11                                  |
| Семенова О.Н. ....    | 380                                 |
| Семенова Ю.Н. ....    | 51                                  |
| Семин В.О. ....       | 144                                 |

Сенють В.Т. ....431, 438, 439  
Сеплярский Б.С. ....71  
Сергевнин В.С. ....218  
Сергеев А.П. ....156  
Сергеев П.Б. ....156  
Сергиенко К.В. ....341  
Серебряный В.Н. ....300  
Середин П.В. ....409  
Сивков А.А. ....313, 593  
Сидельников А.А. ....91  
Сидоренко Д.А. ....384, 399  
Силявка Е.С. ....126  
Симаков С.В. ....341  
Симонов В.Н. ....527  
Симонова М.А. ....481  
Синайский М.А. ....39, 82  
Синицын Д.Ю. ....603  
Сирота В.В. ....393, 443  
Сироткин В.В. ....172, 179  
Ситанская А.В. ....515  
Ситдииков В.Д. ....275  
Ситников А.В. ....19  
Ситников В.Г. ....389, 445  
Скворцова А.Н. ....517  
Скидченко Е.А. ....604  
Скрипняк В.А. ....291  
Скрипов А.В. ....536  
Скрябин И.О. ....141, 247, 263  
Скрябина О.В. ....568  
Сладкопевцев Б.В. ....260, 514  
Слепцова А.Е. ....123  
Смирнов В.В. ....106, 236, 350, 503  
Смирнов В.М. ....165, 555, 619  
Смирнов Г.В. ....426  
Смирнов М.С. ....483  
Смирнов Н.И. ....190  
Смирнов С.В. ....106, 350, 503  
Смирнова А.С. ....249  
Смирнова Е.С. ....63, 302, 327  
Смирнова Н.В. ....46, 366, 488  
Смирнова Н.Н. ....578

Смирнягина Н.Н. 74, 211, 265, 463  
Соболь С.Ф. ....439  
Собольков А.В. ....627, 629  
Содержинова М.М. ....174  
Соколов Д.Н. ....250, 252  
Солдатенко С.А. ....129, 154  
Солдатенков А.П. ....277  
Соловьев С.А. ....69  
Соловьева А.А. ....260  
Солодовниченко В.С. ....380  
Солонинин А.В. ....536  
Спирина А.А. ....200  
Спрыгин Г.С. ....181  
Стародумова Е.В. ....253  
Старостин С.П. ....12  
Старшинова В.Л. ....425  
Стаханова С.В. ....602  
Степанов Н.Д. ....329  
Стогней О.В. ....258  
Столин А.М. ....475  
Столяров В.В. ....375  
Столяров В.С. ....568  
Столярова О.О. ....220  
Страумал Б.Б. ....307  
Страумал П.Б. ....307  
Стрельцов Е.А. ....521  
Стрельцов Д.Р. ....460  
Строганова Т.С. ....494  
Строгова А.С. ....241, 255  
Суворова О.В. ....400  
Судаков И.А. ....371  
Судник Л.В. ....69, 426, 429  
Сундеев Р.В. ....416  
Суров В.А. ....131  
Суслонов В.В. ....115  
Сухинина Н.С. ....452  
Сухов А.В. ....580  
Сухорукова И.В. ....196  
Суюндукова Д.Р. ....613  
Сысоев А.Н. ....279, 302, 324, 326  
Сюсюкина В. ....496



## Т

|                      |               |
|----------------------|---------------|
| Табачкова Н.Ю. ....  | 567           |
| Табачников Э.В. .... | 120           |
| Танкеев А.П. ....    | 536           |
| Тарасов А.Б. ....    | 191, 214      |
| Тарасов О.Д. ....    | 62            |
| Тарасова Д.В. ....   | 174           |
| Тарелкин С.А. ....   | 442           |
| Тарытина И.Е. ....   | 335           |
| Таушканова А.И. .... | 280           |
| Тебеньков А.В. ....  | 369           |
| Теджетов В.А. ....   | 202, 257      |
| Теплов А.А. ....     | 128           |
| Терентьев А.В. ....  | 327           |
| Терентьев В.Ф. ....  | 285, 308, 321 |
| Терентьев Д.И. ....  | 558           |
| Терентьев С.А. ....  | 442           |
| Терентьева Е.А. .... | 615           |
| Терехов В.А. ....    | 445           |
| Терёшина И.С. ....   | 330           |
| Терешкина К.Б. ....  | 557           |
| Терлецкая М.А. ....  | 570           |
| Тималина Е.Ю. ....   | 169           |
| Титов С.А. ....      | 584           |
| Тихомиров С.А. ....  | 62            |
| Тихомирова Г.В. .... | 369           |
| Тихонов А.А. ....    | 577           |
| Ткачев А.Г. ....     | 461, 533      |
| Ткачев С.В. ....     | 157           |
| Ткачук В.С. ....     | 426           |
| Тодорова Е.В. ....   | 405           |
| Токарь А.А. ....     | 277, 285, 321 |
| Токунов Ю.М. ....    | 534           |
| Толочко О.В. ....    | 517           |
| Томчук А.А. ....     | 416           |
| Трегубова И.В. ....  | 65, 68        |
| Тренихин М.В. ....   | 380           |
| Трефилова А.Н. ....  | 51            |
| Трофимов Н.С. ....   | 595           |
| Трофимчук Е.С. ....  | 246           |

|                    |                                 |
|--------------------|---------------------------------|
| Троян Д.В. ....    | 595                             |
| Трусов Л.А. ....   | 100, 123, 124                   |
| Трушин В.Н. ....   | 63                              |
| Тугова Е.А. ....   | 110                             |
| Туктаров А.Р. .... | 560                             |
| Тучин А.В. ....    | 108, 239, 597, 600, 606,<br>608 |
| Тытик Д.Л. ....    | 400                             |
| Тюриков К.С. ....  | 119                             |
| Тютин М.Р. ....    | 277                             |
| Тяпкина В.А. ....  | 606                             |

## У

|                    |               |
|--------------------|---------------|
| Убийвовк Е.В. .... | 310           |
| Уваркин П.В. ....  | 446           |
| Уваров Н.Ф. ....   | 428, 434, 533 |
| Удалова Т.А. ....  | 59, 60        |
| Уймин М.А. ....    | 536           |
| Уласевич С.А. .... | 548, 552      |
| Усманова Г.Ш. .... | 257           |
| Устинов А.Ю. ....  | 35            |
| Устинов В.В. ....  | 581           |
| Устюхин А.С. ....  | 283           |
| Ушаков А.В. ....   | 500           |
| Ушакова И.Н. ....  | 365           |

## Ф

|                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| Фадеева И.В. ....      | 197, 246, 520, 575 |
| Фаизов И.А. ....       | 305                |
| Фаизова С.Н. ....      | 305                |
| Файков П.П. ....       | 392                |
| Фармаковский Б.В. .... | 187, 517           |
| Фаттахова З.А. ....    | 497                |
| Фатьянов К.Ю. ....     | 499                |
| Фахранурова Л.И. ....  | 542                |
| Фахретдинова Э.И. .... | 271                |
| Федоров Л.Ю. ....      | 500                |
| Федоровский Г.Д. ....  | 289                |
| Федосова Н.А. ....     | 504                |

|                     |                    |
|---------------------|--------------------|
| Федотов А.К. ....   | 521                |
| Федотов А.В. ....   | 69, 429            |
| Федотова В.В. ....  | 521                |
| Филатов К.Д. ....   | 119                |
| Филатов Л.А. ....   | 176                |
| Филатов М.С. ....   | 258                |
| Филиппов А.П. ....  | 481                |
| Филиппов В.В. ....  | 177                |
| Филиппов М.А. ....  | 317                |
| Филиппов Я.Ю. ....  | 548, 550, 552, 553 |
| Филиппова В.П. .... | 416                |
| Фисенко С.П. ....   | 29                 |
| Фомин А.С. ....     | 197, 575           |
| Фомина А.А. ....    | 622                |
| Фомина И.Г. ....    | 56                 |
| Фомкин А.А. ....    | 527                |

## Х

|                        |               |
|------------------------|---------------|
| Хабирова Л.М. ....     | 425           |
| Хадыев М.С. ....       | 317           |
| Хазова К.М. ....       | 486, 502      |
| Хаимзон Б.Б. ....      | 217           |
| Хайруллин А.Р. ....    | 481           |
| Хайрутдинова Д.Р. .... | 503           |
| Хакимуллин Ю.Н. ....   | 459           |
| Халтанова В.М. ....    | 265           |
| Халтаров З.М. ....     | 74, 265       |
| Харин Е.В. ....        | 202, 257      |
| Хасанова Л.Х. ....     | 506           |
| Хейфец М.Л. ....       | 431, 438, 439 |
| Хейфец О.Л. ....       | 51            |
| Химич М.А. ....        | 446           |
| Хмеленин Д.Н. ....     | 257           |
| Ходос И.И. ....        | 452           |
| Ходыко Ю.А. ....       | 29            |
| Хомяков М.Н. ....      | 138, 181      |
| Хорошилова А.А. ....   | 260           |
| Хорт А.А. ....         | 54            |
| Храменкова А.В. ....   | 262           |
| Храмов Г.В. ....       | 192           |

|                        |     |
|------------------------|-----|
| Храмов Р.Н. ....       | 542 |
| Хрущов М.М. ....       | 136 |
| Хузин А.А. ....        | 560 |
| Хуснуриялова А.Ф. .... | 580 |

## Ц

|                             |        |
|-----------------------------|--------|
| Цветков Ю.В. ....           | 39, 82 |
| Цепелев В.С. ....           | 280    |
| Цепилов Г.В. ....           | 162    |
| Цетлин М.Б. ....            | 128    |
| Циммерман А.И. ....         | 313    |
| Циценко (Блинова) А.Н. .... | 151    |
| Цуканов А.А. ....           | 432    |
| Цыгановкина Е.В. ....       | 461    |
| Цыренов Б.О. ....           | 74     |
| Цыренов Д.Б.-Д. ....        | 463    |

## Ч

|                       |          |
|-----------------------|----------|
| Чагин М.Н. ....       | 181      |
| Чадов К.Ю. ....       | 578      |
| Чайка Э.В. ....       | 57       |
| Чвалун С.Н. ....      | 128      |
| Чегуров М.К. ....     | 324, 326 |
| Чекмарев А.М. ....    | 415      |
| Червякова К.Ю. ....   | 316      |
| Чердынцев В.В. ....   | 408      |
| Черевань А.С. ....    | 191      |
| Черепяхин А.В. ....   | 92       |
| Черногор А.В. ....    | 221      |
| Черногорова О.П. .... | 365      |
| Чернышев А.В. ....    | 389      |
| Чернышев А.П. ....    | 434      |
| Чехлова Т.К. ....     | 595      |
| Чеченин Н.Г. ....     | 150, 451 |
| Чибирова Ф.Х. ....    | 174      |
| Чижики С.А. ....      | 91       |
| Чижики А.П. ....      | 475      |
| Чингина Е.А. ....     | 355, 356 |

|                                                      |          |
|------------------------------------------------------|----------|
| Чувильдеев В.Н. .63, 279, 302, 324,<br>326, 327, 472 |          |
| Чуков Н.А. ....                                      | 435      |
| Чуманов И.В. ....                                    | 344      |
| Чупахина Е.А. ....                                   | 570, 630 |
| Чурагулов Б.Р. ....                                  | 563, 564 |
| Чурилов Г.Н. ....                                    | 22, 92   |
| Чурюмов А.Ю. ....                                    | 310      |
| Чхартишвили Л.С. ....                                | 436      |

### Ш

|                         |              |
|-------------------------|--------------|
| Шабанова Э.М. ....      | 546          |
| Шавелкина М.Б. ....     | 45, 372      |
| Шагурина А.Ю. ....      | 247, 263     |
| Шадрина Я.С. ....       | 302          |
| Шайтура Н.С. ....       | 95           |
| Шалаев Р.В. ....        | 172, 179     |
| Шамрай В.Ф. ....        | 364          |
| Шанёва А.С. ....        | 504          |
| Шаненков И.И. ....      | 593          |
| Шаненкова Ю.Л. ....     | 313          |
| Шаньгина Д.В. ....      | 307, 308     |
| Шаповалова Е. ....      | 496          |
| Шапошник А.В. ....      | 154          |
| Шаркеев Ю.П. ....       | 292, 446     |
| Шаталова Т.Б. ....      | 45           |
| Шафранов П.Г. ....      | 296          |
| Шахыров А.А. ....       | 182          |
| Шаяпов В.Р. ....        | 138, 181     |
| Шварц Н.Л. ....         | 200          |
| Швындина Н.В. ....      | 135, 399     |
| Шевейко А.Н. ....       | 196          |
| Шелехов Е.В. ....       | 461          |
| Шефтель Е.Н. ....       | 202, 257     |
| Шеховцов В.В. ....      | 101          |
| Шинкарев А.А.(мл.) .... | 425          |
| Шкинев В.М. ....        | 480          |
| Школьников Е.И. ....    | 95, 104, 352 |
| Шлёнская Н.Н. ....      | 362          |

|                    |               |
|--------------------|---------------|
| Шорохов Е.В. ....  | 273           |
| Шотин С.В. ....    | 63            |
| Штанский Д.В. .... | 132, 135, 196 |
| Штильман М.И. .... | 529           |
| Шубин Ю.В. ....    | 86            |
| Шур В.Я. ....      | 15            |
| Шуркаева И.В. .... | 223           |
| Шуркин П.К. ....   | 465           |
| Шурыгина Н.А. .... | 416           |

### Щ

|                    |     |
|--------------------|-----|
| Щербakov А.Б. .... | 616 |
| Щербakov В.А. .... | 506 |

### Э

|                     |               |
|---------------------|---------------|
| Эбель А.А. ....     | 185           |
| Эдер Д. ....        | 191           |
| Эльтерман В.А. .... | 368           |
| Эстрин Ю.З. ....    | 285, 299, 300 |

### Ю

|                   |              |
|-------------------|--------------|
| Юртов Е.В. ....   | 506          |
| Юрченко Н.Ю. .... | 299, 329     |
| Юсупов В.С. ....  | 66, 299, 300 |

### Я

|                      |          |
|----------------------|----------|
| Якиманский А.В. .... | 481      |
| Яковлев Е.В. ....    | 144      |
| Яковлев М.В. ....    | 573      |
| Яковлева Н.В. ....   | 187      |
| Яковлева Н.М. ....   | 570, 630 |
| Якущева Г.Г. ....    | 148      |
| Янушкевич Ж.Ч. ....  | 320      |
| Яхваров Д.Г. ....    | 580      |
| Яцюк И.В. ....       | 311      |

# СБОРНИК МАТЕРИАЛОВ

VI Всероссийская конференция по наноматериалам  
с элементами научной школы для молодежи

Материалы публикуются в авторской редакции.

Издательский дом ООО «Буки Веди»

119049, г. Москва, Ленинский пр-т,

д. 4, строение 1А

Подписано в печать 10.11.2016

Тираж 70 экз.

ISBN 978-5-4465-1322-2



9 785446 513222 >